Postverlagsort Dresden

BAND 90 JANUAR 1940 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII
MAR 29 1940
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Dresden.

Müller, Friedrich (Dresden), Die wissenschaftliche und technische Bedeutung der Aerosole (mit 5 Abb.) 1

Aus dem Oberlin-College, Ohio (USA).

Metcalf, W. V. (Clinton, N. Y., USA.), Die kinetische Deutung des osmotischen Druckes (mit 1 Abb.) 11

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Ostwald, Wo., und **W. Mischke** (Leipzig), Untersuchungen über Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie. I. (mit 4 Abb. u. 16 Fig.) 17

Ackermann, Adolf (Berlin-Lichterfelde), Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes (mit 4 Abb.) 26

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).

Kolarow, N. (Sofia, Bulgarien), Das Gelwasser in reinen Salzkristallsystemen und deren hydrolytische Spaltung beim Erhitzen (mit 8 Abb.) 28

Aus dem Pflanzenphysiologischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (Schweiz).

Frey-Wyssling, A. (Zürich, Schweiz), Analyse der Formdoppelbrechungskurven (m. 8 Abb.) 33

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Schweden). (Dir.: Prof. Dr. The Svedberg).

Säverborn, Sigurd (Upsala, Schweden), Sedimentations- und Diffussionsmessungen an Pektinstoffen (mit 5 Abb.) 41

Aus dem Technisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin.

Seck, W., und **G. Fischer** (Berlin-Dahlem), Über das Verhalten von Stärkelösungen bei extrem hohen Verschiebungsgeschwindigkeiten (mit 2 Abb. und 10 Bildern) . . . 51

Aus dem Laboratorium der Stärkefabrik Kyritz/Prignitz.

Geinitz, H. (Kyritz), Messungen der Strukturviskosität an verschiedenartigen Kartoffelstärkeprodukten (mit 2 Abb.) 58

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Gießen.

Hock, L., und **H. Leber** (Gießen), Die Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Kautschuklösungen (mit 6 Abb.) . . . 65

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Mischke, W. (Leipzig), Untersuchungen über Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie. II. (mit 9 Abb.) 77

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Aus dem Physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Kellermann, A., und **E. Lange** (Erlangen), Über die Adsorption potentialbestimmender Ionen III. Adsorption von Säuren, Neutralsalzen und Basen an hochaktivierter Kohle in Abwesenheit und Gegenwart von Wasserstoff oder Sauerstoff (mit 9 Abb.) 89

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Referate:

I. Grenzschichtforschung 104
II. Film- und Fadenforschung 105
III. Kolloidforschung 105
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 106
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 108
VI. Biochemie und Medizin 109
VII. Technische Kolloidforschung 114

Bücherbesprechungen:

Evans, U. R., Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen 126
Chwala, A., Textilhilfsmittel, ihre Chemie, Kolloidchemie und Anwendung. Mit einem Beitrag von R. Haller 126
Häbler, C., Physiko-chemische Medizin nach Heinrich Schade 127
Wiegner, G., Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum. Zweite neubearbeitete Auflage von H. Pallmann 127
Endell, K., W. Loos und H. Breth, Zusammenhang zwischen kolloidchemischen sowie bodenphysikalischen Kennziffern bindiger Böden und Frostwirkung . . . 127
Beythien, A., Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. Zweite völlig neubearbeitete Auflage 128
Abderhalden, E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 1/2, Heft 10. Schluß. Lieferung 451 128

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Ostwald, Wo., und W. Mischke, Untersuchungen über Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie. III.

Kanamaru, K., und T. Takada, Über das elektrokinetische Potential von Zellulose und deren Derivate.

Kanamaru, K., T. Takada und E. Wada, Elektrokinetische Untersuchungen über die lyophilen Eigenschaften von Zellulosederivaten. V. Über die Viskositätserniedrigung der Nitrozellulose.

Takada, T., und K. Kanamaru, Elektrokinetische Untersuchungen über Naturseide. II. Über das ζ-Potential der mit Wasser gekochten Seide gegenüber Azeton—Wasser und Äthylalkohol—Wasser.

Blom, A. V., Plastische Formänderungen bei Kunststoffen.

Svensson, H., Theorie der Beobachtungsmethode der gekreuzten Spalte.

Zenghelis, C., und Katherina Stathi, Über kolloides Rhenium und seine katalytischen Eigenschaften.

v. Borries, B., und G. A. Kausche, Übermikroskopische Bestimmung der Form und Größenverteilung von Goldkolloiden.

Knöll, H., Zur Methodik der Bestimmung der maximalen Porenweite von Filtern.

Janacek, O., Beitrag zur Kenntnis der kolloidchemischen Vorgänge bei der Kalkscheidung und CO_2-Saturation.

Weyde, E., und E. Wicke, Die Gestalt der Sorptionsflächen bei der Ad- und Desorption unter verschiedenen Bedingungen.

Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua, III.

Lauffer, M. A., und W. M. Stanley, Die Kolloidchemie des Tabakmosaik-Virus.

Einecke, E., Die elektrotherm. Dispersion der Metalle.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Kristall-Systeme und einige Folgerungen.

Buchholz, E., und H. Viehweger, Physikalisch-chemische Untersuchungen an der Antimonsäure.

Schachtschabel, P., Untersuchungen über die Sorption von Tonmineralen und organischen Bodenkolloiden und die Bestimmung des Anteiles dieser Kolloide an der Sorption im Boden.

Küntzel, A., und Doehner, Lösungszustand und das Quellungsverhalten des Kaseins in der Milch.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

S 856-33

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

90. Band Januar 1940 Heft 1

Aus dem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Dresden.

Die wissenschaftliche und technische Bedeutung der Aerosole.

Von Friedrich Müller (Dresden). (Eingegangen am 20. September 1939)

Der theoretische und technische Ausbau des hier kurz zu behandelnden Gebietes, auf welches schon frühzeitig hingewiesen worden ist (1), hat sich in den letzten Jahren in einem außerordentlichen Tempo vollzogen. Eine vollständige Darstellung des jetzigen Standes ist hier weder beabsichtigt noch überhaupt im Rahmen einer kurzen Zusammenfassung möglich, sie erübrigt sich auch im Hinblick auf eine Reihe vorzüglicher Monographien und Sammelreferate der letzten Jahre (2); dafür soll auf einige besonders wichtige Ausblicke hingewiesen werden.

Aerosole sind bekanntlich Systeme, bei denen in einem gasförmigen Dispersionsmittel feste oder flüssige Stoffe kolloid verteilt sind. Man bezeichnet die Aerosole auch als „Schwebstoffe in Gasen", auch der Name „Aerokolloide" (oder „Gaskolloide") ist gebräuchlich.

Die Umgangssprache hat eine Reihe, zum Teil willkürlich gebrauchte, Ausdrücke für gewisse Aerosolgruppen geprägt — z. B. Rauch, Staub, Nebel, Dunst, Qualm, Wolken usw.

Man kennzeichnet heute im allgemeinen einen Nebel als ein Aerosol, bei dem die dispergierte Phase eine Flüssigkeit ist; einen Staub als ein solches mit festem dispergierten Stoff. Rauche können feste oder flüssige dispergierte Stoffe enthalten.

Ebenso wie bei den übrigen kolloiden Systemen ist auch bei den Aerosolen das ihnen entgegengebrachte wissenschaftliche Interesse in erster Linie in der Tatsache begründet, daß in der Größenordnung dieser Zerteilungen die physikalischen und chemischen Eigenschaften bereits Funktionen der Teilchengröße werden, daß eine ganze Reihe von Eigenschaften — ja sogar Stoffkonstanten — Änderungen gegenüber denjenigen der kompakten Stoffe erfahren bzw. gewisse Maximal- oder Minimalwerte durchlaufen (3), so hier vor allem die optischen Eigenschaften, ferner z. B. die Schwebefähigkeit, das Adsorptionsvermögen, die katalytische Wirksamkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit, bei sehr weitgehender Zerteilung auch Dampfdruck, Löslichkeit und freie Energie.

Die Chemie der „feinsten Zerteilungen" (4) steht zweifellos im Anfang einer außerordentlichen Entwicklung von noch nicht abzusehender Bedeutung. Bei den Aerosolen spielen häufig auch noch die angrenzenden gröberen Dispersionen eine Rolle, z. B. in der Staubtechnik auch im Hinblick darauf, daß für die Entstehung mancher technischer Stäube das eigentliche aerokolloide Gebiet einen zu durchlaufenden Zwischenzustand darstellt. Durch Schaffung von „Grundsystemen" (5) kann man unter gewissen Umständen die Gesetzmäßigkeiten der Aerosole in besonders sauberer Weise studieren.

Eine intensive wissenschaftliche Aerosolforschung ist anderseits eine dringende Forderung im Hinblick auf die ungewöhnlich große technische und wirtschaftliche Bedeutung der Aerosole, zu deren Kennzeichnung einige wenige — durchaus unvollständige — stichwortartige Hinweise genügen dürften.

Im großen Haushalt der Natur werden die meteorologischen und klimatischen Verhältnisse in der vielfältigsten Weise durch die natürlichen Aerosole beeinflußt und bestimmt, und die wissenschaftliche Meteorologie zieht großen Nutzen aus der angewandten Aerosolforschung. Schon vor zehn Jahren haben zwei hervorragende Meteorologen — Schmauß und Wigand — eine Behandlung dieser Fragen unter dem bezeichnenden Titel: „Die Atmosphäre als Kolloid" (6) herausgegeben, die für die meteorologische Forschung grundlegend und richtungweisend geworden ist. Von den Ergebnissen dieser Forschung ziehen nicht nur die Meteorologen Nutzen, man braucht ja nur an die medizinisch und hygienisch so wichtige Klimatisierung zu denken oder anderseits an den befruchtenden Einfluß der wissenschaftlichen Meteorologie auf Schiffahrt und vor allem Luftfahrt.

Die Bedeutung der Aerosole für Technik und Industrie gliedert sich nach zwei einander entgegengesetzten Gesichtspunkten: einmal die Betrachtung der für viele chemische und metallurgische Produktionszweige absichtlich hergestellten Aerosole einer erwünschten möglichst feinen Verteilung, zum anderen der von selbst entstehenden unerwünschten Aerosole, deren Beseitigung zur Vermeidung von Materialverlusten

oder auch aus gesundheitlichen Gründen unbedingt erstrebenswert ist. Man denke an das große Gebiet der Entstaubung in seiner großen Mannigfaltigkeit, sei es zur Wiedergewinnung wertvoller Stoffe wie in vielen Metallhütten, sei es zur Verhütung von gesundheitlichen Nachteilen wie bei den Rauchschäden oder bei der berüchtigten Silikose und anderen Stauberkrankungen, oder sei es im Zusammenhang mit dem Studium der Staubexplosionen.

Die Aerosolforschung ist ebenso grundlegend bei der Herstellung feinverteilter Pulver aus Metalldämpfen wie aus Lösungen bei der wichtigen Zerstäubungstrocknung; sie liefert ebenso die Unterlagen für die Metall- und Farbspritzverfahren wie diejenigen für die Abscheidung der z. T. als Nebel im Kokerei- und Leuchtgas vorliegenden Teerprodukte. Die moderne Öl- und Kohlenstaubfeuerung und die Verbrennungsvorgänge im Otto- und Dieselmotor sind Prozesse, bei denen die Bildungsweise und Eigenschaften von Aerosolen einen entscheidenden technischen und wirtschaftlichen Einfluß ausüben. Auf hygienischem Gebiet ist hier die in schnellem Ausbau begriffene Klimatisierung zu erwähnen.

Die Gründe für das Zurückhinken der Aerosolforschung gegenüber der Untersuchung anderer Kolloidgebiete, insbesondere der Hydrosole, sind in erster Linie in meßmethodischen Schwierigkeiten zu suchen, die ihrerseits ihre Ursache in der außerordentlich geringen Beständigkeit der Aerosolsysteme besitzen.

Diese im Vergleich zu den Hydrosolen viel größere Instabilität ist — um das gleich vorwegzunehmen — sehr leicht erklärlich, wenn man sich überlegt, daß sowohl die Koagulation wie auch die Sedimentation der Teilchen durch die sehr niedrige Viskosität und das geringe spezifische Gewicht des Dispersionsmittels Luft — gegenüber dem höherviskosen und spezifisch schwereren Dispersionsmittel Wasser bei den Hydrosolen — stark begünstigt werden. Es kommt dazu, daß im Gegensatz zu den Hydrosolen bei den Aerosolen praktisch jeder Zusammenstoß der Teilchen zu einem Haftenbleiben führt, und daß in Hydrosolen die einzelnen Teilchen entweder durch eine adsorbierte Wasserhülle oder durch gleichnamige elektrische Ladungen geschützt werden, während bei den Aerosolen ein analoger Schutz weniger vorhanden ist.

Mit der größeren Koagulationsgeschwindigkeit der Aerosole hängt auch zusammen, daß man die obere Teilchengrößengrenze der Kolloide, die man sonst bei etwa 0,5 μ zieht, um eine Größenordnung bis auf einige μ heraufsetzt. Hier sind also die Teilchen in den meisten Fällen größer als bei den Hydrosolen, nur in sehr verdünnten Aerosolen — darunter versteht man in diesem Falle Konzentrationen von weniger als 1 mg/**cbm**! — kommt man zu sehr kleinen Teilchen bis zu ganz wenigen $\mu\mu$ Durchmesser herunter. Das am meisten untersuchte Gebiet bewegt sich bei Teilchengrößen zwischen etwa 1 μ und 0,01 μ — also 10^{-4} bis 10^{-6} cm.

Nicht nur Koagulations- und Sedimentationserscheinungen, sondern fast alle wesentlichen Eigenschaften der Aerosole werden in maßgebendster Weise durch die Art ihrer Darstellung bestimmt.

Was die Darstellungsmethoden der Aerosole anbetrifft, so gelangt man bekanntlich auf zwei Wegen zu kolloiden Dimensionen: Einmal — bei den Kondensationsmethoden — ausgehend von dem molekulardispersen Zustand durch Teilchenvergrößerung, also durch Aggregation — entweder auf physikalischem oder chemischem Wege, oder aber man geht von größeren Teilchen aus, von kompakten Stoffen, und zerteilt diese nun immer weiter, bis man auf diesem Wege ebenfalls in das Gebiet kolloider Teilchengrößen gelangt — Dispersionsmethoden.

Bei den Aerosolen liegt die Sache so, daß die Kondensationsmethoden feinteiligere und isodispersere Teilchen, d. h. Teilchen von gleicher Größenordnung, liefern, was für ihre Beständigkeit von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Von den Dispersionsmethoden zur Herstellung von Aerosolen kommt praktisch nur eine Zerstäubung von Flüssigkeiten in Luft mittels Spezialdüsen in Betracht, bei denen man die Zerteilung bis ins kolloide Gebiet hineintreiben kann, aber wie erwähnt meist keine besonders gut homogenen Aerosole erhält. Anderseits sind gerade bei solchen Verfahren durch systematische Untersuchungen wichtige Verbesserungen zu erwarten und erwünscht, weil diese Düsenzerstäubung als an sich recht einfache Methode große Anwendungsgebiete besitzt. Man braucht ja nur an die Entstaubung durch Wassernebel, an die Zerstäubungstrocknung, die Klimatisierung (7), die Verbrennungsvorgänge mit flüssigen Brennstoffen in Motoren usw. zu denken. Auch feste Stoffe lassen sich nach entsprechender dispergierender Aufmahlung mit Druckluft zerstäuben (wie z.B. bei manchen Feuerlöschern). Neuerdings findet dieses Prinzip Anwendung bei der sog. „Schweberöstung", bei welcher feinstverteilte Erze im Schwebezustand abgeröstet oder reduziert werden, wobei wegen der großen Oberflächenaufteilung die Reaktionsdauer außerordentlich abge-

kürzt wird. Auch im Luftschutz spielt bekanntlich die Zerstäubung von Wasser bzw. von verdünntem Chlorkalkbrei für die Entgiftung eine gewisse Rolle.

Die Konzentration der zu zerstäubenden Lösung, die konstruktive Gestaltung der Düse und der angewandte Druck des Dispersionsmittels sind von maßgebendem Einfluß auf die Eigenschaften, insbesondere auf die Teilchengröße des durch die Dispersion entstehenden Aerosols (8).

Bei den Kondensationsverfahren zur Darstellung von Aerosolen wird der betreffende Aerosolbildner zunächst verdampft, also in den molekulardispersen gasförmigen Zustand gebracht und dann der Dampf in geeigneter Weise zur Herbeiführung der Kondensation abgekühlt. Das einfachste Beispiel für diese Methode bietet die Nebelbildung durch plötzliches Abkühlen gesättigten Wasserdampfes, z. B. durch adiabatische Expansion, wie sie etwa in der bekannten Wilsonschen Nebelkammer erfolgt. Wenn die Temperaturerniedrigung nicht durch adiabatische Ausdehnung, sondern durch äußere Abkühlung hervorgerufen werden soll, so muß eine gleichmäßige schnelle Abkühlung gewährleistet sein. Man verdampft dazu am besten die Aerosolsubstanz etwa in einem Schiffchen, verteilt den Dampf in einer Vormischkammer gleichmäßig und bläst ihn dann in einen größeren kühlen Raum ein. Für die Fein- und Gleichteiligkeit des entstehenden Aerosols spielen dabei die Unterkühlungsverhältnisse, das Vorhandensein und die Struktur von Kondensationskernen, die Güte der Durchmischung, die Form der Dampfdruckkurven, die Oberflächenspannung der dispersen Phase usw. eine erhebliche Rolle (9).

Zu den sog. chemischen Kondensationsmethoden rechnet man die Verfahren, bei denen man z. B. zwei Stoffe wie Ammoniak und Salzsäure miteinander zur Reaktion bringt, wobei das entstehende Reaktionsprodukt in Aerosolform anfällt. Hierzu rechnet man auch die Methoden, bei denen man der Luft verdampfende Substanzen zuführt, die nun mit dem Wasserdampf der Luft zu nebelbildenden Stoffen reagieren. Ein bekanntes Beispiel dafür ist die Verdampfung von SO_3 bzw. Oleum, von Chlorsulfonsäure oder der sog. Nebelsäure — einem Gemisch von beiden —, auch die Erzeugung von Phosphornebeln gehört in gewissem Sinne hierher. Eine sehr häufig benutzte Variante dieser Methode ist die Bildung von Nebeln aus hydrolysierenden Substanzen, wie z. B. Titanchlorid oder Zinnchlorid, die mit der Luftfeuchtigkeit in Metalloxyde bzw. Oxydhydrate zerfallen. Metallchloridnebel können dabei aus organischen Chlorierungsmitteln und Metallpulvern erzeugt werden (Nebelkerzen mit „Berger-Mischungen").

Bei einem idealen Kondensationsverfahren soll die zugrunde liegende Reaktion möglichst nicht schneller als die Durchmischung der reagierenden Gase bzw. Dämpfe verlaufen, um zu hohe Konzentrationen zu vermeiden und damit die Wahrscheinlichkeit einer schnellen Koagulation zu verringern. Eine solche ideale Reaktion stellt die photochemische Zersetzung von Eisenpentakarbonyldampf in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff dar, die im Licht ein sehr feinteiliges Eisenoxydaerosol liefert. Freilich sind die an Modellversuchen in geschlossenen Kammern gewonnenen Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse im Freien zu übertragen, schon weil hier eine ganz verschiedene Beeinflussung der Konzentrationsverhältnisse infolge der andersgearteten Luftbewegung vorliegt — von einer Reihe weiterer wichtiger Unterschiede ganz abgesehen.

Kondensations- und Dispersionsverfahren finden häufig nebeneinander statt. Bei den Zerstäubernebeln aus Düsen z. B. wird immer ein Teil der Flüssigkeit verdampft und liefert dann bei der Abkühlung ein Kondensationsaerosol. Wenn man anderseits ein Kondensationsaerosol, beispielsweise durch Verdampfen im elektrischen Flammenbogen, erzeugt, so wird ein Teil der Substanz durch mechanisches Zerstäuben dispergiert.

Einige Eigenschaften und Untersuchungsmethoden von Aerosolen.

Die Ermittlung der Konzentration eines Aerosols geschieht im Prinzip dadurch, daß man ein abgemessenes Volumen durch ein geeignetes Filter absaugt und nun die abfiltrierte Substanz analytisch irgendwie bestimmt; ein Verfahren, das übrigens häufig auf große Schwierigkeiten insofern stößt, als die Aerosolkonzentrationen meistens sehr gering sind — bis herunter zu wenigen mg im cbm — und davon nur ca. 1 Proz. zur Analyse entnommen werden kann. Man muß schnell und mit genügend großen Proben arbeiten und darauf achten, daß die Temperatur während der Entnahme möglichst konstant gehalten wird. Weitere Möglichkeiten bieten sich durch elektrische Entstaubung im Laboratoriumsmaßstabe[1]) und durch thermischen Niederschlag, während die oft vorgeschlagene tyndallometrische Konzentratiosnbestimmung häufig zu Fehlschlüssen führt.

[1]) Siehe A. Schleicher und R. Köster, Gasschutz und Luftschutz 6, 22 (1936).

Grobdisperse Stäube, wie sie im eigentlichen Entstaubungsprozeß die Regel bilden, kann man häufig mit sog. Staubzählern untersuchen. Man läßt dabei das Aerosol mit großer Geschwindigkeit auf eine glatte, evtl. noch mit einem Ölfilm überzogene Fläche strömen und prüft die haftenbleibenden Teilchen, z. B. mikroskopisch, oder analysiert sie in sonst geeigneter Weise. Die mikroskopische Prüfung von Industriestauben hat übrigens in letzter Zeit erhebliche Fortschritte gemacht (10).

Für die äußerst wichtige Ermittlung der Teilchenzahl im ccm ist nach wie vor die ultramikroskopische Methode von großer Bedeutung, bei welcher die Teilchen in einem ausgeblendeten Teil der ultramikroskopischen Beobachtungskammer ausgezählt werden. Der Zählraum wird optisch abgegrenzt, seitlich und nach der Tiefe durch ein Okularnetzmikrometer, nach der Höhe durch das Verhältnis von Spaltbreite und Objektivvergrößerung. Die Technik dieser ultramikroskopischen Zählmethode ist alles andere als einfach, und eine ganze Reihe von möglichen Fehlerquellen muß ausgeschaltet werden, auf die hier nicht eingegangen werden kann. Stumpf (11) hat in einer äußerst sorgfältigen Arbeit gezeigt, daß die Zählfehler auf die ungenaue Größenbestimmung des Zählraumes und die mangelnde Deckung zwischen ausgeleuchtetem Raum und mikroskopischer Abbildung zurückzuführen sind. Bei eigenen Zählversuchen (unveröffentlicht) konnten die Ergebnisse von Stumpf durchaus bestätigt werden. Die von den Teilchen gestreute Lichtintensität ist abhängig von der Teilchengröße, dem Reflexionsvermögen, der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und vor allem von der Intensität desselben. Gerade durch Erhöhung der Beleuchtungsintensität lassen sich weitere Fortschritte erzielen und die untere Grenze der ultramikroskopisch erfaßbaren Teilchen — die heute bei Durchmessern von etwa 10 $\mu\mu$ liegt — noch weiter herabsetzen. Die Einführung der neuen Quecksilberhochdrucklampe von der Osram-Studien-Gesellschaft (12) an Stelle der bisher fast ausschließlich verwendeten Kohlebogenlampen (mit Belastungen bis zu 50 Amp.) bedeutet hier einen großen und zukunftsreichen Schritt nach vorwärts. Belichtungszeiten von $^1/_{125}$ Sek. bei photographischen Aerosolaufnahmen — s. Fig. 1 — und kinematographische Kontrolle von Aerosolsystemen sind heute bereits unter günstigen Umständen durchaus möglich[2]). In diesen Lampen

Fig. 1. Tabakrauch. $^1/_{125}$ Sek.

emittieren die im Quecksilberbogen angeregten Atome. Die Flächenhelligkeit ist infolgedessen u. a. der Anzahl der Atome proportional, d. h. dem Betriebsdruck, der hier 40 Atm. beträgt. Die mittlere Leuchtdichte, die bei einem Betriebsstrom von 6 Amp. etwa 30000 Stilb beträgt, kann bei kurzzeitiger Überbelastung auf einen Betrag gebracht werden, der diejenige der Sonnenhelligkeit übersteigt. Von Vorteil ist dabei noch die Verlagerung des optischen Schwerpunktes in das blaue Gebiet, einmal wegen der stärkeren Beugungserscheinungen, und dann wegen der guten photographischen Wirksamkeit.

Aus der Teilchenzahl pro ccm und der analytisch ermittelten Gewichtskonzentration kann man nun, wenn das Aerosol genügend gleichteilig ist, den Teilchenradius, also die mittlere Teilchengröße ausrechnen. Das mittlere Teilchengewicht liegt in der Größenordnung von 10^{-15} g.

Eine wichtige indirekte Methode zur Bestimmung von Teilchendurchmessern ist die ultramikroskopische Bestimmung der Fallgeschwindigkeit und ihre Auswertung nach der korrigierten Formel von Stokes-Cunningham

$$v = \frac{2\,r^2\,(d-\varrho)\,g}{9\,\eta}\left(1+\frac{A}{l}\,r\right),$$

wo v = Fallgeschwindigkeit; r = Teilchenradius; d = Dichte des dispergierten Stoffes; ϱ = Dichte der Luft; g = Erdbeschleunigung; η = Zähigkeit der Luft; l = mittlere freie Weglänge; A = Konstante.

Wenn man dabei den Lichtstrahl des Ultramikroskopes kontinuierlich unterbricht, so kann man aus der Länge der Teilchenbahnen auf die Teilchengröße schließen. Man kann diese Methode variieren durch die Messung der Sedimentation in einem elektrischen Wechselfeld,

[2]) Für die Überlassung einer solchen kompletten Hochdrucklampe sei auch an dieser Stelle der Osram-Studien-Gesellschaft verbindlichst gedankt.

wobei man unter gewissen Voraussetzungen die Teilchengröße aus der Amplitude der schwingenden Teilchen und der Frequenz errechnen kann.

Auf die zur Charakterisierung von Aerosolen besonders wichtige Teilchengrößenverteilung[3]) lassen sich durch verschiedene Verfahren, z. B. durch Messung der Wärmebewegung (13), Schlüsse ziehen.

Für alle Bewegungsvorgänge[4]) von Aerosolen ist das Verhältnis von Eigenbewegungsgeschwindigkeit zu derjenigen der Trägerbewegung der Luft wichtig. Je größer die Eigenbewegung, um so leichter können sich die Teilchen von dem mitführenden Trägergas freimachen—was für Entstaubung und Entnebelung sehr wichtig ist.

Über die Struktur von Aerosolteilchen sind in letzter Zeit bedeutungsvolle Messungen mit Hilfe von röntgenographischen und elektronenoptischen Methoden ausgeführt worden (14).

Zur Messung der durchschnittlichen elektrischen Ladung von Aerosolen läßt man die aerosolführende Luft einfach einen aufgeladenen Zylinderkondensator passieren und bestimmt dessen Entladungsänderung, z. B. elektrometrisch, während man sonst die elektrische Ladung durch ultramikroskopische Messungen in einem überlagerten Feld erhält (15). Im übrigen spielt die elektrische Aufladung hier eine wesentlich geringere Rolle als bei den Hydrosolen. Von vornherein sind Aerosole oft ungeladen, manchmal allerdings ist auch ihre Bildung mit starken elektrischen Aufladungen verknüpft (Staubexplosionen). Anderseits kann sich nach der Entstehung eine elektrische Ladung ausbilden, z. B. durch Einfluß der im Trägergas vorhandenen Ionen. Man kann auch durch künstliche Anlagerung von Ionen oder Elektronen oder Abspaltung von Elektronen Ladungen zuführen. Der Einfluß einer unipolaren Aufladung auf die Stabilität bedarf noch weitgehendst der Aufklärung.

Sehr wichtig — sowohl vom theoretischen Standpunkt aus gesehen, wie auch für die angewandte Aerosolforschung — sind die optischen Eigenschaften der Aerosole.

Die Schwächung, die ein Lichtstrahl in einem Aerosol erfährt, setzt sich zusammen aus (16):

1. Eigentliche Absorption (Extinktion) („Absorption").
2a. Refraktion (Brechung)
2b. Reflexion (Spiegelung)
2c. Diffraktion (Beugung)

} „Trübung" („Streuung").

[3]) Siehe S. Patterson und W. Cawood, Trans. Faraday Soc. **32**, 1085 (1936).

[4]) Siehe E. Hiedemann und O. Brandt, Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahr.-Techn. **1938**, 149.

Bei einem weißen oder farblosen Aerosol wie z. B. natürlichem Nebel ist die Extinktion gegenüber der Trübung praktisch zu vernachlässigen. Die quantitative Erforschung der optischen Eigenschaften ist deshalb außerordentlich kompliziert, weil die Teilchengrößen der Aerosole gerade in das Gebiet der Lichtwellenlänge fallen. Das von einem beleuchteten Aerosol ausgehende Streulicht beruht in der Hauptsache auf der Beugungstrübung, solange die Teilchendurchmesser kleiner als die Lichtwellenlänge sind, während bei der nun meist rasch fortschreitenden Aggregation die Teilchen größer als die Lichtwellenlänge werden und dann die Reflexionserscheinungen vorherrschen.

Die Abhängigkeit der Streulichtintensität von der Teilchengröße — und auch von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts — die schon von Rayleigh eingehend untersucht worden ist — ist also eine wechselnde, sie läßt sich etwa darstellen durch einen Ausdruck von der Form (17)

$$I = \text{const} \cdot r^p,$$

wo r den Teilchendurchmesser bedeutet. Bei Teilchen unterhalb der Lichtwellenlänge ist $p = 6$, bei größeren 2—4. Von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes ist bekannt, daß die kurzwelligen blauen Strahlen wesentlich stärker als die langwelligen gestreut werden. So erscheinen z. B. feinteilige Rauche bläulich — Zigarettenrauch — gröberteilige, wie z. B. der inhalierte wasserdampfbeladene Rauch, nicht mehr. Die Infrarotphotographie beruht auf dem geringen Zerstreuungsverlust der langwelligen Strahlen. Leider ist dafür die Extinktion des Wasserdampfs im Ultrarot erheblich. Bekanntlich hängen auch die roten Farberscheinungen bei Sonnenaufgang und Untergang damit zusammen, daß in der unteren, mit Staubaerosolen angefüllten Atmosphäre die blauen und violetten Strahlen infolge von Streuung besonders stark geschwächt werden.

Bei Aerosolen mittlerer Dispersitätsgrade nimmt zunächst die Trübung mit steigender Zerteilung zu, weil sie dort in der Hauptsache durch Reflexion und Beugung bestimmt wird. Mit weiter wachsendem Dispersitätsgrad erreicht die Trübungsstärke ein Maximum, um dann wieder abzunehmen, weil im Gebiete der Lichtwellendimensionen und darunter die Beugungstrübung vorherrscht, die mit fallendem Teilchendurchmesser kleiner wird.

Diese Erkenntnis ist der Grund dafür, daß man tyndallometrische Messungen zur Ermittlung von Aerosolkonzentrationen nur in den begrenzten Gebieten ausführen kann, in denen die Inten-

sität des gestreuten Lichtes unabhängig vom Teilchenradius bleibt, weil sonst zwei gleiche gemessene Werte der Streulichtintensitäten zwei verschiedenen Aerosolkonzentrationen mit anderen Teilchengrößenverteilungen entsprechen können.

Bei nicht zu feindispersen Aerosolen sind Versuche unternommen worden (18), Teilchengrößen auf Grund des Mie-Effekts (19) zu bestimmen, welcher eine Beziehung zwischen der räumlichen Verteilung des Streulichts und seiner Intensität bzw. der Teilchengröße und der Wellenlänge herstellt, und nach welchem sich die Richtungsabhängigkeit der Intensität im allgemeinen so auswirkt, daß in Richtung des einfallenden Lichtstrahles mehr Licht gestreut wird als in der entgegengesetzten — siehe als Beispiel ein Strahlungsdiagramm der Fig. 2[5]). Man erhält dabei

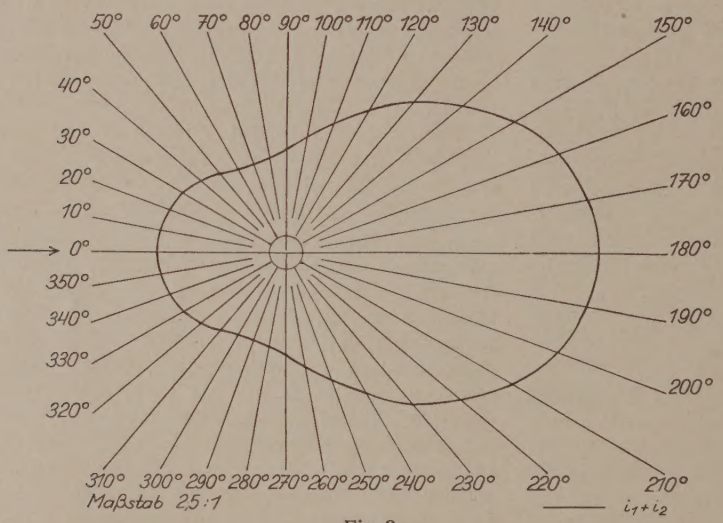


Fig. 2

allerdings nur mittlere Teilchengrößen, braucht aber dafür die Dichte nicht zu kennen und das Stokes'sche Gesetz nicht anzuwenden. Mißt man die Abhängigkeit der Lichtstreuung vom Streuwinkel, so ist für verschiedene Streuwinkel α_1 und α_2 das Verhältnis der zugehörigen Streuintensitäten $J\alpha_1/J\alpha_2$ bei genügend kleiner Volumenkonzentration eine Funktion der Teilchengröße (20) in dem Gebiet von etwa 50—600 $\mu\mu$ (18).

Schließlich ergibt die Tatsache, daß das Streulicht polarisiert ist, und daß auch diese Polarisation — ebenso wie die „Depolarisation", d. h. die Entpolarisierung bzw. Unvollständigkeit der Polarisierung — eine Funktion der Teilchengröße (und der Teilchengestalt) ist, die Möglichkeit zu wichtigen und interessanten Untersuchungen über diese Zusammenhänge (21).

Ein außerordentlich wichtiges Anwendungsgebiet optischer Aerosolmessungen ist die Bestimmung der Sichtweite in einem Nebel — für meteorologische Zwecke sowohl wie auch für Schiffahrt und Luftfahrt — geworden. Solche Messungen kommen, wie hier nur angedeutet sei, darauf hinaus, die Kontrastverringerung zwischen einem Objekt und seiner Umgebung photometrisch zu messen. Die Sichtweite definiert man dabei als diejenige Entfernung, bei der ein solcher Kontrast die sog. Unterschiedsschwelle des Auges erreicht, die im günstigsten Falle noch Flächenhelligkeiten von 1 Proz. — meist aber ganz wesentlich weniger! — zu unterscheiden erlaubt. Durch das Streulicht von den in der Atmosphäre immer vorhandenen Aerosolteilchen, das sog. „Luftlicht", wird ein Kontrast infolge der Aufhellung verringert und damit die Sichtweite kleiner. Solche Messungen, für die insbesondere die wissenschaftliche Meteorologie die Grundlagen gelegt hat, sind von großer praktischer Bedeutung und befinden sich in intensivem Ausbau (22).

Von außerordentlicher theoretischer und technischer Wichtigkeit in der Aerosolforschung sind Untersuchungen über Stabilität und Koagulation der Aerosole. Wir hatten schon gesehen, daß die an sich geringe Beständigkeit eines Aerosoles abnimmt durch Sedimentation und Aggregation, bei Stoffen mit höherem Dampfdruck auch noch durch isotherme Destillation. Die Koagulationsgeschwindigkeit kann angenähert durch

$$-\frac{dn}{dt} = k \cdot n^2 \quad (n = \text{Teilchenzahl})$$

ausgedrückt werden. Die sog. Koagulationskonstante k ist bei verschiedenen Substanzen weitgehend unabhängig von der chemischen Zusammensetzung. Man kann für k setzen:

$$k = \frac{4}{3}\frac{RT}{\eta N}\left(1 + A \cdot \frac{l}{r}\right) \cdot 1{,}25,$$

wo N = Avogadro'sche Zahl; R = Gaskonstante; T = Absolute Temperatur; l = Mittlere

[5]) Entnommen aus H. Engelhard und H. Friess, Kolloid-Z. 81, 130 (1937).

Weglänge; r = Teilchenradius; A = Konstante; η = Zähigkeit des Dispersionsmittels.

Die Wahrscheinlichkeit der Koagulation wird um so größer, je ungleichmäßiger die Teilchengrößenverteilung ist. Allerdings wird ein ungleichteiliges Aerosol beim Altern zunächst gleichteiliger, weil die kleineren Teilchen infolge der stärkeren Brown'schen Bewegung schneller aggregieren und die größeren leichter sedimentieren. Diese Wirkung wird durch die isotherme Destillation noch unterstützt. Die außerordentliche Beständigkeit mancher natürlicher Landnebel führt man auf die — synthetisch bisher nicht zu erreichende — verhältnismäßig große Isodispersität der Teilchen wenigstens z. T. zurück. Fig. 3 zeigt eine

Fig. 3

Mikrophotographie eines (mit dem „Nebelmikroskop" aufgenommenen) Naturnebels. Wenn man an diesem Nebel durch Ausmessen von 500 bis 1000 Tröpfchen die Teilchengrößenverteilung bestimmt, so erhält man ein Diagramm, siehe Fig. 4 (n ist die Anzahl der Teilchen vom Durchmesser d in einem gegebenen Volumen, k eine willkürliche

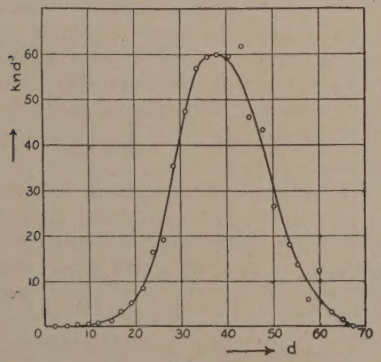


Fig. 4

Konstante), welches eine für die Gleichteiligkeit typische Kurve darstellt[6]).

Auch mit absinkender Teilchenzahl, also mit steigender Verdünnung, wächst natürlich die Stabilität, während mit steigender Temperatur die Koagulation zunimmt.

Bei der isothermen Destillation, bei der die Wachstumsgeschwindigkeit der kleineren Teilchen auf Kosten der größeren von der Dampfdruckdifferenz $P - p$ zwischen den verschiedenen Tropfengrößen und von der Größe von p abhängt, können übrigens Störungen beispielsweise dadurch eintreten, daß durch eine chemische Reaktion zwischen den Kondensationskernen und dem Aerosol der Sättigungsdampfdruck stark herabgesetzt wird. In solchen Fällen stellt sich das Gleichgewicht umgekehrt durch eine Destillation von den größeren zu den kleineren Teilchen her (z. B. beim Eindüsen von SO_3-Nebeln in Wasser, wobei sich Schwefelsäure mit kleinerem Dampfdruck bildet)[7]). Auch die bei der Kondensation freiwerdende Wärme bzw. ihre Abführung spielt eine gewisse Rolle. Elektrische Ladungen beeinflussen ebenfalls die Beziehungen zwischen Teilchenradius und Übersättigung [wegen der Rolle der Kondensationskerne siehe (23)].

Von großer Bedeutung für die Stabilität, experimentell aber nicht leicht erfaßbar, sind die Adsorptionserscheinungen an Aerosolteilchen. Durch die außerordentliche Oberflächenentwicklung können Moleküle des Trägergases, anwesende Fremdkörper, Kleinionen usw. adsorbiert werden. Adsorbierte Schichten können die Beweglichkeit der Teilchen sowohl wie auch die Verdampfungsgeschwindigkeit herabsetzen, sie können die Zusammenstöße unwirksamer machen und durch Verringerung des spezifischen Teilchengewichtes stabilisierend wirken. Mit solchen Ursachen wird z. T. die ungewöhnliche Beständigkeit des Londoner Stadtnebels gedeutet.

Umgekehrt ist das Studium aller der Faktoren, die eine Verringerung der Stabilität zum Ziele haben, für die Vernichtung von Aerosolen, also für die Entstaubung und Entnebelung, von allergrößter Bedeutung. Im Prinzip handelt es sich dabei offenbar darum, die Aggregation und die Sedimentation zu verstärken. Für gröberdisperse Staube liegen hier die Verhältnisse einfacher, und zahlreiche Staubabscheider haben sich technisch bestens bewährt — Staubkammern,

[6]) Fig. 3 und 4 sind entnommen aus G. Houghton und H. Radford, Papers in physic. oceanography and meteorology **6**, Nr. 3, 13, 27, 40, 50; Nr. 4, 1 (1938).

[7]) Siehe auch C. Philip, Trans. Inst. Chem. Eng. **16**, 200 (1939).

Staubfilter, Siebfilter, Gewebefilter, ölbenetzte Filter, Schichtfilter, Staubwäscher, Fliehkraftabscheider usw. (24). Hier verringert man die Konzentration des Aerosoles durch Bewegung im Schwerefeld, durch Ausnutzung der Trägheitskräfte oder durch Beschweren und mechanisches Niederreißen mit Wasserstaubteilchen. Bekannt ist auch die in großem Maße ausgeübte elektrische Gasreinigung[8]).

Im eigentlichen Aerosolgebiet muß man zur Ausnutzung der Trägheitskräfte bei der Abscheidung sehr hohe Beschleunigungsamplituden verwenden, wie sie in neuester Zeit durch hochfrequente Ultraschallwellen (25) erreicht werden. Durch die Beschleunigung wird die Zahl der Zusammenstöße rasch erhöht und die Koagulation erleichtert. Fig. 5 zeigt einen Salmiakrauch vor und nach der Behandlung mit Ultraschall[9]).

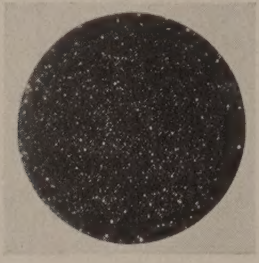


Fig. 5a. Vor der Behandlung mit Ultraschall.

Fig. 5b. Nach der Behandlung mit Ultraschall.

Eine technische Verwertung solcher Laboratoriumsversuche ist bei dem jetzigen Stand der Ultraschallforschung noch nicht möglich, weil dies die geringe Reichweite der Ultraschallwellen infolge der starken Absorption in Luft noch nicht zuläßt.

[8]) Siehe G. Mierdel und R. Seeliger, Trans. Faraday Soc. **32**, 1284 (1936).

[9]) Entnommen aus: O. Brandt und E. Hiedemann, Trans. Faraday Soc. **32**, 1101 (1936).

Auf die Ansätze zur allgemeinen Lösung des wichtigen Entnebelungsproblemes kann hier nicht eingegangen werden. Zur Frage der Nebelbeseitigung gehören auch die Untersuchungen über die Absorbierbarkeit von Nebeln durch Flüssigkeiten in Waschsystemen, Untersuchungen, die vor allem an den Namen von Remy (26) geknüpft sind. Eine solche Sorption hängt u. a. ab von der Sedimentation der Teilchen, von der Brown'schen Bewegung und von den turbulenten Strömungen des gasförmigen Dispersionsmittels, die, wie Remy kürzlich zeigen konnte, für die Sorption von H_2SO_4-Nebeln von wesentlicher Bedeutung sind. Die Sorbierbarkeit von Nebeln in Flüssigkeiten ist in erster Linie bedingt durch die geringe Beweglichkeit der Teilchen und die Größe der Gasblasen (27). Von den anderen bestimmenden Faktoren spielt vor allem die für die Benetzung wichtige Oberflächenspannung eine bedeutende Rolle (28).

Die Durchdringungsfähigkeit der Aerosole gegenüber festen Filtern wird im Hinblick auf das große Aufgabengebiet der Feinstaubfilter in Industrie und Gewerbehygiene intensiv und erfolgreich bearbeitet (29). Auf diesem Gebiete sind insbesondere durch die bahnbrechenden Entwicklungsarbeiten des Drägerwerks und der Auergesellschaft bedeutsame Fortschritte gemacht worden. An möglichst gut definierten Modellstäuben (30) hat man Prüfverfahren für Filter ausgebildet, die wegen der relativ geringen Abhängigkeit von der chemischen Natur der Aerosole einigermaßen allgemein verwendbar sind (31). Zur Bewertung von Schwebstoffiltern gehört auch die Bestimmung des für die Leistungsfähigkeit äußerst wichtigen Atemwiderstandes unter möglichst natürlichen Bedingungen (32). Nebenher gehen physiologische und pharmakologische Untersuchungen, weil im natürlichen Filter der menschlichen Atemwege optimale Teilchengrößenbereiche für die Absetzfähigkeit von Schwebstoffteilchen vorhanden sind (33). Solche Untersuchungen sind natürlich ebenso wichtig für die Frage nach der besten Zuführung aerosolförmiger Heilmittel in die Lunge.

Gerade hier bei der Beseitigung unerwünschter Aerosole durch Filter — und damit sollen diese Betrachtungen abgeschlossen werden — zeichnen sich noch weitere und im Hinblick auf die hygienischen Forderungen vordringliche Forschungsaufgaben ab. In unzähligen Industriebetrieben ist die weitgehende Vernichtung von z. T. schwere Schädigungen bewirkenden Aerosolen ein noch durchaus unvollständig gelöstes Problem, und große Mengen wertvollen Materials

können noch durch intensivere Durchbildung von Entstaubungs-[10]) und Entnebelungsverfahren erhalten werden.

Aber auch für das Studium der absichtlich hergestellten Aerosole ergibt sich, wie schon einleitend angedeutet, für die angewandte Aerosolforschung eine kaum übersehbare Fülle wichtigster Probleme. Die weitere Ausbildung und Verbesserung der Dispersionsmethoden wird vor allem für die vielen Anwendungsmöglichkeiten von Zerstäubungen eine große Rolle spielen, sei es nun bei der Zerstäubungstrocknung, dem Spritzverfahren, bei der Gaswäsche, der Klimatisierung, dem Feuerlöschwesen u. a. oder bei der Verbesserung von Verbrennungsvorgängen — Öl- und Kohlenstaubfeuerung, Otto- und Dieselmotor — oder zahlreichen anderen Prozessen, von denen nur die Wiedergewinnung von Lösungsmitteln oder die Einspritzkühlung und Dampfsättigung erwähnt seien. Die weitere Erforschung der Kondensationsmethoden wird beispielsweise die Ausbeute und Güte der aus Metalldämpfen gewinnbaren Produkte beeinflussen (über die sog. „Solutierverfahren" s. Masukowitz (34)]. Noch ganz wenig bearbeitet ist das für die Herstellung von Metall- und Oxydkatalysatoren wichtige Gebiet der Aerogele (35).

Die wenigen Hinweise des vorstehenden Referates sollen einen Begriff von den zahlreichen bedeutungsvollen Aufgaben vermitteln, die für die angewandte Aerosolforschung ihrer Lösung oder Verbesserung noch entgegensehen. Eine intensive Grundlagenforschung unter fortschreitendem Ausbau der Meßmethodik hat in den letzten Jahren die Voraussetzungen dazu geschaffen; ihre Vertiefung und Erweiterung ist sowohl vom rein wissenschaftlichen wie auch vom technisch-wirtschaftlichen Standpunkt aus unbedingt erstrebenswert.

Literaturübersicht.

1. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **1**, 332 (1906).
2. V. Kohlschütter, Nebel, Rauch und Staub (Bern 1918).
   E. Gibbs, Clouds and Smokes (London 1924).
   R. Whytlaw-Gray und S. Patterson, Smoke, a study of aerial disperse systems (London 1932).
   A. Winkel und G. Jander, Schwebstoffe in Gasen, Aerosole (Stuttgart 1934).
   Faraday Society, Disperse Systeme in Gasen, Staub, Rauch und Nebel, eine Generaldiskussion (Trans. Faraday Soc. **32**, 1042, 1936).

[10]) Siehe auch L. Wehner, Gasmaske **9**, 141 (1937).

   Ferner etwa:
   R. Meldau, Der Industriestaub (Berlin 1926).
   F. Flury und F. Zernick, Schädliche Gase, Dämpfe, Nebel, Rauch und Staubarten (Berlin 1931).
   Weiterhin:
   V. Kohlschütter, Kolloid-Z. **42**, 209 (1927).
   A. Stäger, Kolloid-Z. **42**, 223 (1927).
   P. Beyersdorfer, Kolloid-Z. **42**, 229 (1927).
   C. Blacktin, J. Soc. chem. Ind. **51**, 1006 (1932).
   E. Gibbs, J. Soc. chem. Ind. **51**, 1042 (1932).
   N. Desai, J. Univers. Bombay **3**, 195 (1934).
   H. Remy, Chemiker-Ztg. **59**, 465 (1935).
   A. Winkel Angew. Chem. **49**, 404 (1936).
   W. Witt, Umschau Wiss. Techn. **40**, 285 (1936).
   A. Winkel, Z. Ver. Dtsch. Ing. **81**, 1495 (1937); Beih. Verfahr.-Techn. **1937**, 83.
   H. Moll, Kolloid-Z. **81**, 225 (1937).
   O. Brandt, Z. physik. chem. Unterr. **50**, 1 (1937).
   E. Liesegang, Kolloid-Z. **83**, 217 (1937).
   W. Lohse, Canad. Chem. Metallurgy **21**, 340 (1937).
   S. Rao, Current Sci. **5**, 616 (1937).
   R. Haul, Chemiker-Ztg. **65**, 581 (1938).
   G. Meyer, Kolloid-Z. **88**, 348 (1939).
3. Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. **42**, 109 (1935).
4. Siehe hierzu besonders:
   A. Thiessen, Angew. Chem. **51**, 318 (1938); Z. Elektrochem. **44**, 458 (1938).
   R. Auerbach, Chem. Fabrik **11**, 205 (1938).
   A. Chwala, Kolloidchem. Beih. **31**, 222 (1930).
5. A. Thiessen, Naturwiss. **24**, 763 (1936); Angew. Chem. **51**, 319 (1938).
   A. Winkel, Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahr.-Techn. **1937**, 83.
6. A. Schmauss und A. Wigand, Die Atmosphäre als Kolloid (Sammlung Vieweg, Heft 96, 1929).
7. Fr. Müller, Z. Ver. Dtsch. Ing. **75**, 105 (1931).
8. G. Jander und E. Wygasch, Kolloid-Z. **85**, 1 (1938).
9. Näheres siehe z. B.
   Winkel-Jander, (2), S. 82.
   E. Stumpf und G. Jander, Kolloid-Z. **65**, 292 (1933); Trans. Faraday Soc. **32**, 1048 (1936).
10. Siehe etwa:
    W. Gonell, Kolloid-Z. **70**, 31 (1935).
    M. Berek, K. Männchen und W. Schäfer, Z. Instrumentenkunde **56**, 49 (1936).
    M. Faber, Enzyklopädie des Staubes (Halle 1936); Arch. techn. Mess. 981-2 (1937); Staub **1938**, Heft 8, 4.
    R. Meldau und E. Stach, Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahr.-Techn. **1938**, 65.
    A. Winkel, Chem. Apparatur **26**, 269, 281 (1939).
    G. Beadle, J. sci. Instruments **16**, 262 (1939).
11. E. Stumpf, Kolloid-Z. **86**, 339 (1939).
12. W. Rompe und R. Thouret, Z. techn. Physik **17**, 377 (1936).
    K. Hoffmann, Kolloid-Z. **83**, 9 (1938).
13. H. Witzmann, Angew. Chem. **52**, 580 (1939).
14. D. Beischer, Angew. Chem. **51**, 339 (1938); Z. Elektrochem. **44**, 375 (1938).
    H. Friess und O. Müller, Die Gasmaske **11**, 1 (1939).
15. H. Remy und C. Koch, Z. anorg. allg. Chem. **139**, 69 (1924).
    H. Sachsse, Ann. Physik (5) **14**, 396 (1936).
    N. Fuchs und J. Petrianow, Kolloid-Z. **65**, 171 (1933).

D. Beischer, Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahr.-Techn. **1937**, 90.
R. Haul, Umschau Wiss. Techn. **41**, 1028 (1937).

16. Siehe hierzu auch
Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden (Dresden und Leipzig 1924).
T. Teorell, Kolloid-Z. **53**, 322 (1930); **54**, 38, 150 (1931).
P. Gruner und Grüttner, Helv. physica Acta **5**, 31, 145, 331 (1932).
v. d. Borne, Z. Physik **99**, 73 (1936).
Mohler, J. opt. Soc. America **26**, 219 (1936).
H. Friess, Die Gasmaske **9**, 137 (1937).
M. Wolff, Das Licht **8**, 105, 128 (1938).
H. Grisollet, C. R. Acad. Sci. **207**, 1117 (1938).

17. S. Patterson und R. Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **113**, 312 (1926).

18. H. Engelhard und H. Friess, Kolloid-Z. **81**, 129 (1937).

19. G. Mie, Ann. Physik **25**, 377 (1908).
H. Blumer, Z. Physik **32**, 119 (1925); **38**, 304, 920 (1926).
S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. **1**, Sect. A. 147 (1934).

20. J. Pokrowski, Kolloid-Z. **47**, 55 (1929).
T. Caspersson, Kolloid-Z. **65**, 162 (1933).
S. Krishnan, Kolloid-Z. **84**, 2 (1938).

21. B. Lange, Z. physik. Chem. Abt. A **132**, 1 (1928).
S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci., Sect. A **1**, 211, 717 (1934); Kolloid-Z. **84**, 2 (1938).

22. Von der umfangreichen Literatur einige wenige neuere Arbeiten:
E. Knowles-Middleton, Visibility in meteorology (Toronto 1935).
A. Wigand und K. Genthe, Physik. Z. **25**, 212 (1924).
F. Löhle, Meteorol. Z. **46**, 49 (1929).
H. Koschmieder, Forschgs.-Arb. Staatl. Observ. Danzig, Heft 3 (1930).
G. Houghton, Physic. Rev. **38**, 157 (1931).
A. Stratton und G. Houghton, Physic. Rev. **38**, 159 (1931).
W. Külb, Ann. Physik (5) **11**, 679 (1931).
D. Watson und L. Kibler, J. physic. Chem. **35**, 1074 (1931).
W. Pollak und W. Gerlich, Gerlands Beitr. Geophysik **35**, 55; **37**, 271 (1932); **40**, 244 (1933).
Smith, Trans. opt. Soc. Amer. **33**, 150 (1931/32).
K. Kähler, Naturwiss. **23**, 253 (1935).
S. Sebastian, Gerlands Beitr. Geophysik **45**, 35; **46**, 152 (1935).
R. Paranjpe und N. Bhasvat, J. Univ. Bombay **4**, 28 (1935).
F. Löhle, Z. techn. Physik **16**, 73 (1935); Meteorol. Z. **55**, 54 (1938).
M. Kinoshita, T. Nakajima und K. Nehiyama, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **34**, 1681 (1938).
L. Foitzik, Wiss. Abh. Reichsamt f. Wetterdienst Bd. IV (Berlin 1938).

23. K. Kähler, in Kleinschmidt, Hdb. der meteorologischen Instrum. (Berlin 1935), 248.
J. Nolan und K. Guerrini, Trans. Faraday Soc. **32**, 1152 (1936).
C. Philip, Trans. Faraday Soc. **32**, 1182 (1936).
J. Ssaitschuk und G. Narskich (russ.), Ref. Chem. Zbl. **1938** I, 1091.
H. Landsberg, Gerlands Beiträge zur Geophysik, 3. Supplementband (1938), 155.

24. Siehe etwa
F. Schuster, Kolloid-Z. **51**, 287, 383 (1930); **69**, 121, 249 (1934).

25. O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann, Kolloid-Z. **77**, 104 (1936; Z. Physik **104**, 511 (1937).
O. Brandt und E. Hiedemann, Kolloid-Z. **75**, 131 (1936); Trans. Faraday Soc. **32**, 1101 (1936).
O. Brandt, Kolloid-Z. **76**, 272 (1936).
N. da C. Andrade, Trans. Faraday Soc. **32**, 1111 (1936).
C. Parker, Trans. Faraday Soc. **32**, 1115 (1936).
J. Boyer, Nature **1937**, 104.
J. Hermans, Philos. Mag. J. Sci. **25**, 426 (1938).
E. Hiedemann, Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung (Berlin 1939), 190, 196.

26. H. Remy, Angew. Chem. **46**, 101, 611 (1933); Kolloid-Z. **68**, 22 (1934); Forschg. u. Fortschritt **12**, 229 (1936); Trans. Faraday Soc. **32**, 1185 (1936).
H. Remy und C. Behre, Kolloid-Z. **71**, 129 (1935).
H. Remy und W. Siemann, Kolloid-Z. **72**, 279 (1935).
Siehe auch
H. Praußnitz, Dwilling und P. Kölliker, Chem. Fabrik **6**, 299 (1933); ferner [7]) mit weiterer Literatur.

27. H. Engelhard und W. Schillke, Kolloid-Z. **86**, 213 (1939).

28. M. Faber, Staub H. 9, 119 (1939).

29. H. Engelhard, Z. Elektrochem. **31**, 590 (1925).
H. Engelhard und W. Stiller, Kolloid-Z. **70**, 267 (1935).
H. Eisenbarth, Kolloid-Z. **75**, 253 (1936).

30. H. Friess, Gasmaske **10**, 29 (1938).

31. G. Stampe, Z. Instrumentenkunde **51**, 400 (1931).
H. Sauer, Z. Instrumentenkunde **51**, 408 (1931).
O. Neumann, Gasmaske **8**, 65 (1936).
F. Prockat, Staub **1936**, 19.
M. Faber, Staub **1936**, 344.
L. Green, Trans. Faraday Soc. **32**, 109 (1936).
G. Stampe, K. Großkopf und F. Möllering, Drägerhefte **1937**, 191.
H. Friess, Gasmaske **10**, 113 (1938).

32. E. Manegold, Kolloid-Z. **81**, 164, 269 (1937); **82**, 26 (1938).
E. Wicke, Kolloid-Z. **86**, 167, 295 (1939).

33. R. Franks, Canad. med. Ass. J. **31**, 245 (1924).
W. Findeisen, Pflügers Arch. **236**, 367 (1935).
R. Flury und F. Zernick, siehe (2).

34. H. Masukowitz, Elektrowärme **8**, H. 9 (1938).

35. S. Kistler, USA.P. 2093454 (1934).
V. Caglioti und O. d'Agostino, Gazz. chim. ital. **66**, 543 (1936).
S. Kistler, J. physic. Chem. **36**, 52 (1932).
S. Kistler, S. Swann und G. Appel, Ind. Engng. Chem. **26**, 388, 1014 (1934); **30**, 1082 (1938).
P. Bessalow und J. Kobasew (russ.), Ref. Kolloid-Z. **83**, 334 (1938).

Aus dem Oberlin-College, Ohio, USA.

Die kinetische Deutung des osmotischen Drucks.

Von W. V. Metcalf (Clinton, N.Y., USA.).)*

(Eingegangen am 24. Oktober 1939)

Seit der berühmten Veröffentlichung van t'Hoff's aus dem Jahre 1887 ist über diesen Gegenstand, den osmotischen Druck, unendlich viel diskutiert worden, ohne daß jedoch eine allgemeine Übereinstimmung erreicht worden wäre. Die thermodynamischen Beziehungen sind von verschiedenen Autoren klar ausgearbeitet worden. Die Thermodynamik läßt aber, wie bereits wiederholt betont worden ist, die Einzelheiten der kinetischen Vorgänge ungeklärt. Es liegt in der Natur der Sache, daß, wenn die kinetische Theorie zutrifft, die Thermodynamik niemals den tatsächlichen Erscheinungen vollkommen gerecht werden kann. Sie bezeichnet nur die Grenzen, innerhalb deren die kinetischen Vorgänge verlaufen. Die kinetische Deutung erfüllt die allgemeinen Umrisse, die die Thermodynamik liefert, mit den Einzelheiten. Oliver Lodge[1]), Whetham[2]) und zahlreiche andere Forscher haben das eindeutig festgestellt.

In neuester Zeit ist das Interesse an der Kinetik der Erscheinungen des osmotischen Drucks wieder stark aufgelebt. [Siehe die Arbeiten von Fredenhagen[3]), Wohl[4]), Hückel[5]), Eucken[6]), Davidson[7]), Herzfeld[8]), Meyer[9]), Thiel[10]), Ernst v. Koezkás[11])].

Die fraglichen Erscheinungen lassen sich höchst einfach in der klassischen Versuchsanordnung von Pfeffer zeigen, wenn man eine vollkommen semipermeable Membran und eine ideale verdünnte Lösung eines nicht-flüchtigen Stoffes anwendet. Die vorliegende Arbeit wird sich auf diesen einfachsten Fall beschränken. In Wirklichkeit sind die osmotischen Erscheinungen weit komplizierter, doch können wir nicht hoffen, die schwierigeren Fälle zu verstehen, solange das klare Verständnis für den Grundvorgang fehlt, der allen Fällen, den einfachen wie den komplizierten zugrunde liegt.

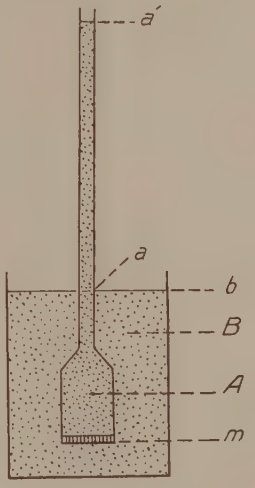


Fig. 1

In der Fig. 1 stellt m die semipermeable Membran dar. Die Zelle A wird bis zu dem Niveau a mit der Lösung gefüllt und bis zu der gleichen Höhe in das reine Lösungsmittel getaucht, das sich in B befindet. Das Lösungsmittel wandert dann durch die Membran in die Lösung hinein, und die Flüssigkeit steigt in dem Rohr bis zur Höhe a', bei welcher Gleichgewicht herrscht. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, dann ist der von der außerhalb befindlichen Flüssigkeit ausgeübte Druck zahlenmäßig gleich dem hydrostatischen Überdruck auf der Seite der Lösung und außerdem gleich dem Druck, den die in Lösung befindlichen Moleküle ausüben würden, wenn sie bei gleicher Temperatur und gleichem Volumen als Gas anwesend wären. Damit sind ursächlich noch andere Erscheinungen verknüpft, auf die in dieser Veröffentlichung jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

Es erheben sich nun also folgende Fragen: Welcher Druck läßt das Lösungsmittel durch die

*) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

[1]) Lodge, Trans. Faraday Soc. **13**, 120 (1917).

[2]) Whetham, Trans. Faraday Soc. **13**, 165 (1917).

[3]) Fredenhagen, Z. Physik **87**, 62 (1933); **88**, 806 (1934); Physik. Z. **36**, 194, 421, 566 (1935); Z. ges. Naturw. **1935**, Heft 7, 278; Ann. Physik **523**, 30 (1936); Z. Elektrochem. **43**, 28, 415 (1937).

[4]) Wohl, Z. Physik **88**, 800, 820 (1934); Physik Z. **36**, 566 (1935); Z. physik. Chem. Abt. A **179**, 195 (1937).

[5]) Hückel, Z. physik. Chem. Abt. A **168**, 308 (1934); Z. Elektrochem. **42**, 753 (1937).

[6]) Eucken, Z. physik. Chem. Abt. A **168**, 309 (1934).

[7]) Davidson, J. chem. Educat. **11**, 409 (1934).

[8]) Herzfeld, Physik. Z. **38**, 58 (1937).

[9]) Meyer, Z. Elektrochem. **43**, 148 (1937).

[10]) Thiel, Z. physik. Chem. Abt. A **178**, 374 (1937).

[11]) E. v. Koetzkás, Z. Physik **109**, 629 (1938).

Membran in die Lösung hineindiffundieren und verursacht den Anstieg der letzteren in der Röhre?

Was ist die Ursache des äußeren Drucks auf die Membran?

Welcher Druck ist es, der den hydrostatischen Überdruck auf der Lösungsseite der Membran aufrechterhält?

Woher kommt die Beziehung zwischen dem hydrostatischen Überdruck in dem Lösungsraum und dem hypothetischen Gasdruck des gelösten Stoffes?

Um diese Fragen zu beantworten, sind zahlreiche verschiedene Theorien ausgearbeitet worden. Der Zweck der vorliegenden Veröffentlichung ist es nun, die Unzulänglichkeit der beiden hauptsächlichen Theorien, welche gewöhnlich zur Erklärung herangezogen werden, darzutun und dann in kurzen Zügen eine besser passende Anschauung zu bieten.

Die eine Richtung, zu der mehrere Varianten der Theorie gehören, legt das ganze Gewicht auf den Diffusionsdruck des Lösungsmittels und verneint oder vernachlässigt das Auftreten des Diffusionsdruckes der gelösten Substanz. Sie behauptet, daß aus dem einen oder anderen Grunde der Diffusionsdruck des Lösungsmittels in der Lösung geringer sei als im reinen Lösungsmittel, und daß dieser Mehrbetrag des Diffusionsdruckes es sei, der den Durchgang des Lösungsmittels in die Lösung verursache. Nach dieser Theorie dauert das Hineinströmen an, bis der höhere Diffusionsdruck auf der Lösungsmittelseite ausgeglichen wird durch den entgegengesetzt gerichteten hydrostatischen Druck auf der der Lösung zugekehrten Seite der Membran. Diese zwei gleichen entgegengesetzt gerichteten Drucke halten nun einander das Gleichgewicht mit dem Erfolg, daß das Strömen aufhört. Abänderungen dieser Theorie finden sich bei Lothar Meyer[12]), Garver[13]), Jellinek[14]), van Laar[15]), Washburn[16]), Bousfield[17]), Haldane[18]), Armstrong[19]), Fredenhagen[20]) und vielen anderen.

[12]) Meyer, Z. physik. Chem. **5**, 23 (1890).
[13]) Garver, J. physic. Chem. **13**, 679 (1909); **14**, 260, 651 (1910).
[14]) Jellinek, Lehrbuch der Physikal. Chemie II. Teil (Stuttgart 1915), 709.
[15]) van Laar, Trans. Faraday Soc. **13**, 171 (1917).
[16]) Washburn, Principles Physical Chemistry 2. Edit. (1921), 190.
[17]) Bousfield, Trans. Faraday Soc. **13**, 141 (1917).
[18]) Haldane, Nature **123**, 237, 445 (1929).
[19]) Armstrong, Nature **123**, 346 (1929).
[20]) Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie 1. Ed. (Leipzig 1896), 14.

Von diesen Autoren stellt beispielsweise Garver fest: „Alle Erscheinungen der Osmose rühren her und lassen sich auch höchst einfach erklären auf Grund der Aktivität des Lösungsmittels an Stelle des Gelösten" ("... the phenomena of osmosis all arise and are most simply explained in terms of the activity of the solvent instead of the solute"). Weiter versucht er zu beweisen, daß „die experimentellen Tatsachen nicht gestatten, irgendeine Ausdehnungskraft auf seiten des Gelösten einzuführen, um die Dynamik des osmotischen Drucks zu erklären". ("... the experimental facts do not permit of introducing any — — — expansive force on the part of the solute in our effort to explain the dynamics of osmotic pressure.") (Eine sorgfältige Untersuchung zeigt aber, meiner Meinung nach, Schwächen in Garver's „Beweisführung".) Auch Thiel (loc. cit.) kommt zu dem Beschluß, daß nach der ganzen Sachlage der gelöste Stoff auf die Membran keinen anderen Druck ausüben kann, als auf die festen Wandungen der Zelle.

Diese Art der Behandlung ist diejenige, die in unseren Hand- und Lehrbüchern am meisten zu finden ist. Allerdings trifft man auch in den meisten Texten einen Hinweis auf deren Unzulänglichkeit. Es ist wohl klar, daß derartige Theorien keine zufriedenstellende Deutung der osmotischen Erscheinungen geben. Die Membran, die ja für das Lösungsmittel durchlässig ist, kann im Gleichgewichtszustande nicht auf ihren beiden Seiten verschiedene hydrostatische Drucke des Lösungsmittels halten. Deshalb muß — immer nach dieser Theorie, die keinen Diffusionsdruck des gelösten Stoffes kennt — im Gleichgewicht der hydrostatische Druck auf die beiden Seiten der Membran der gleiche sein. Es ist nichts da, was irgendeine Differenz aufrechterhalten könnte. Das steht aber nun ganz im Widerspruch zum Experiment. Außerdem bietet diese Theorie keine Erklärung für den auf die Membran nach außen hin ausgeübten Druck.

Diese Betrachtungen genügen wohl schon, um klarzumachen, daß Theorien dieser Art keine hinreichende Erklärung des osmotischen Druckes geben können. Zwar treffen sie in einigen Punkten zu, dafür stehen sie an anderen Punkten mit dem Experiment in Widerspruch. Thiel (loc. cit.) versucht, diese Schwierigkeiten zu umgehen, indem er sich Callender's „Dampfsieb"-Theorie zu eigen macht. Diese nimmt an, daß die Membran weder für den gelösten Stoff noch für das flüssige Lösungsmittel als solches durchlässig ist. Nach seiner Theorie ist die Membran angefüllt mit dem Dampf des Lösungsmittels und

dieses kann durch die Membran nur in Dampfform hindurchtreten. Gegen diese Annahme erheben sich nun verschiedene Bedenken, die sie unwahrscheinlich machen. Im allgemeinen saugt die Membran das flüssige Lösungsmittel auf wie Löschpapier. Weiterhin: wenn man zu der Lösung einen nichtflüchtigen Stoff, für den die Membran durchlässig ist, hinzufügt, dann wandert dieser rasch durch die Membran, obwohl er nicht imstande ist, in den Dampf hineinzudiffundieren, der sich über der Oberfläche der Lösung befindet. Diese Tatsachen lassen sich kaum deuten, wenn man nicht annimmt, daß in den Poren das Lösungsmittel in flüssiger Form enthalten ist.

Aber selbst wenn die Hypothese Thiel's stimmen würde, bleibt doch immer noch der Einwand bestehen, daß es unmöglich ist, daß die Membran im Gleichgewichtszustande auf ihren zwei Seiten eine hydrostatische Druckdifferenz aufrechterhalten kann, wenn nicht irgendein Druck von seiten des gelösten Stoffes da ist. Ein hydrostatischer Überdruck auf der einen Seite würde die Dichte des Lösungsmittels auf dieser Seite erhöhen. Das aber würde den Dampfdruck steigern und das Lösungsmittel müßte durch die Membran hindurchdestillieren. Ein Gleichgewicht wäre unter diesen Umständen unmöglich, bis der hydrostatische Druck, und damit auch die Lösungsmitteldichte auf beiden Seiten gleich geworden wäre. Man kann also wohl sagen, daß diese Theorie ebenso deutlich zu den Versuchsergebnissen in Widerspruch steht, wie die anderen Theorien, welche den Druck des gelösten Stoffes vernachlässigen (siehe Wohl, Anmerkung 4, dritte Literaturstelle, S. 197).

Wenn aber die Poren der Membran, wie man wohl annehmen muß, mit dem flüssigen Lösungsmittel angefüllt sind, dann ist die Beweisführung Thiel's nicht anwendbar, welche zeigen soll, daß der Druck, den der gelöste Stoff auf die Membran ausübt, nicht größer sein kann als der, mit dem er auf die Zellwandungen einwirkt. Die Attraktionskräfte des Lösungsmittels, welche dieses auf die Molekeln des gelösten Stoffes ausübt und welche weiterhin diese letzteren Molekeln daran hindern, durch die freie Oberfläche der Lösung herauszutreten, diese gleichen Kräfte machen es auch dem gelösten Stoffe unmöglich, einen thermischen Druck auf die festen Zellwände auszuüben. Befindet sich aber das Lösungsmittel innerhalb der Membran und auf deren beiden Seiten im flüssigen Zustande, dann hat seine Anziehung für die gelösten Moleküle nicht die Tendenz, die letzteren von Stößen gegen die Membran zurückzuhalten, und derartige Stöße würden einen Druck nach auswärts auf die Membran ausüben.

Der zweite Typ der Theorien, die den osmotischen Druck zu deuten suchen, macht keinen Gebrauch vom Diffusionsdruck des Lösungsmittels, sondern nimmt an, daß der gelöste Stoff einen thermischen oder Diffusionsdruck ausübt, der die Tendenz hat, das Volumen der Lösung zu vergrößern.

Eine Abart dieser Theorie behauptet, daß an der Lösungsoberfläche dieser nach außen gerichtete Druck des Gelösten dem nach innen gerichteten Kohäsivdruck des Lösungsmittels entgegenwirkt. Das verursacht, daß der eigentliche, nach innen gerichtete Druck an der Oberfläche der Lösung geringer ist als der an der Oberfläche des reinen Lösungsmittels auf der anderen Seite der Membran herrschende. Dieser nach dem Zellinneren gerichtete Überdruck, der auf der Seite des reinen Lösungsmittels herrscht, ist es nun, der dieses durch die Membran preßt (vgl. dazu Le Blanc (loc. cit.) und Höber[21])].

Eine andere Theorie aus dieser Gruppe nimmt an, daß der Lösungsdruck, der die Tendenz hat, das Lösungsvolumen zu vergrößern, so wirkt, daß er das Lösungsmittel durch die Membran nach innen zieht, wobei dessen starke Kohäsion ein Abreißen an der Membran verhindert. Siehe dazu Hulett[22]), Eucken (loc. cit.), Herzfeld (loc. cit.), Meyer (loc. cit.) und andere.

Gegen diese Theorie sind weniger Einwände zu erheben als gegen die zuerst weiter oben beschriebene. Trotzdem bestehen auch hier gewisse experimentelle Schwierigkeiten, und auf jeden Fall kann auch sie keine befriedigende Erklärung der Osmose geben, weil sie die starken thermischen Drucke des Lösungsmittels auf die beiden Seiten der Membran vernachlässigt — Drucke, die bestimmt auftreten und eine wichtige Rolle bei den Erscheinungen spielen. Eine wirklich erschöpfende Deutung muß allen auftretenden Drucken Rechnung tragen.

Wir wollen nunmehr eine dritte Theorie ins Auge fassen. Sie ist begründet auf dem Begriff des Druckgleichgewichts in Flüssigkeiten, einem Begriff, der einen wesentlichen Bestandteil der kinetischen Theorie der Materie darstellt.

Es wird zur Zeit viel über intermolekulare Kräfte gearbeitet (siehe zum Beispiel Trans. Faraday Soc. Jan. 1937). Dabei wird im allgemeinen angenommen, daß als Resultierende all dieser Kräfte in Flüssigkeiten zwei starke innere

[21]) Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, 4. Aufl. (Leipzig 1914), 14.

[22]) Hulett, Z. physik. Chem. 42, 353 (1902).

Drucke auftreten: die van der Waals'schen Drucke — Kohäsiv- und thermischer Druck —; der erstere hat die Tendenz, das Volumen zu verringern, der andere, es zu vergrößern. In einer reinen Flüssigkeit haben wir also alle vier Drucke: den äußeren Druck P_e, den Kohäsivdruck P_c, den thermischen Druck P_t und den hydrostatischen oder Tiefendruck P_d (wobei P an Stelle von P für Drucke unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche steht). Das Volumen kann nur dann konstant bleiben, wenn diese vier Drucke in jedem Punkte der Flüssigkeit im Gleichgewicht miteinander stehen. Das ist der Fall, wenn an der Oberfläche $P_t = P_c + P_e$ und in jedem Punkte unterhalb der Oberfläche $P_t = P_c + P_e + P_d$. In der Lösung, die wir betrachten wollen, haben wir noch einen fünften Druck zu berücksichtigen, das ist der thermische oder Diffusionsdruck des Gelösten[23]), der mit P_s, also Druck des Gelösten, bezeichnet werden soll. Dieser wirkt, zusammen mit dem thermischen Druck des Lösungsmittels P_t' in Richtung einer Volumenvergrößerung. Die Bedingungen für das Gleichgewicht in der Lösung lauten somit: an der Oberfläche $P_t' + P_s = P_c' + P_e$, unterhalb der Oberfläche $P_t' + P_s = P_c' + P_e + P_d'$. P_t', P_t', P_c und P_e' bedeuten die thermischen und Kohäsivdrucke des Lösungsmittels in der Lösung, P_d' den hydrostatischen Druck der Lösung als Ganzes.

Weiterhin ist noch eine andere Tatsache zu beachten, die sich zwangsläufig aus der kinetischen Theorie der Materie ableitet und ein wesentliches Element in der Theorie vom Gleichgewicht der Flüssigkeiten und damit auch des osmotischen Drucks darstellt. Bei einer gegebenen Flüssigkeitsmenge hat eine Volumenänderung selbstverständlich eine Änderung der Dichte zur Folge, also eine Änderung der in der Volumeinheit enthaltenen Anzahl Molekeln. Diese Dichteänderung ist nun wieder mit einer Änderung sowohl des thermischen als auch des Kohäsivdruckes verknüpft, doch muß in einer stabilen Flüssigkeit eine gegebene Dichteänderung immer eine größere Änderung des thermischen als des Kohäsivdruckes verursachen. Würde dies nicht zutreffen, dann könnte das Gleichgewicht — wenn es durch Änderung irgendeines Druckes gestört wird — nicht automatisch durch die sich ergebende Volumänderung wiederhergestellt werden, das heißt, die Flüssigkeit würde eben nicht stabil sein.

Wir wollen ein Beispiel betrachten. In eine gegebene Menge reines Lösungsmittel, dessen Gleichung lautet: $P_t = P_c + P_e$, werde ein geringer Betrag weiterer Lösungsmittelmolekeln eingeführt, wobei ein solcher äußerer Druck P_e angelegt werde, daß keine Volumzunahme erfolgen kann. Die Gleichgewichtsgleichung lautet dann: $P_t = P_c + P_e + P_s$ oder $P_t - P_c = P_e + P_e$. Nunmehr wird der Überdruck P_e aufgehoben und der frühere äußere Druck P_e wiederhergestellt. Dadurch wird das Gleichgewicht gestört und — das ist eine experimentelle Tatsache — durch eine Volumzunahme automatisch wiederhergestellt. Die Gleichgewichtsbeziehung ist jetzt wieder $P_t - P_c = P_e$. Diese zwei Formeln stellen die Druckbedingungen für die beiden Gleichgewichtszustände dar. Ihre Differenz muß infolgedessen gleich den Druckänderungen sein, die mit dem Übergang aus dem einen Zustand in den anderen verknüpft sind. Die Subtraktion ergibt: $(P_t - P_t) - (P_c - P_c) = P_e$. Diese Gleichung kann nur gelten, wenn $(P_t - P_t) > (P_c - P_c)$, das heißt, wenn eine gegebene Änderung des Volumens (der Dichte) eine größere Änderung des thermischen als des Kohäsivdruckes zur Folge hat. Diese Überlegung gilt für die Bedingungen, die an der Oberfläche herrschen, eine ähnliche für die Punkte unterhalb derselben. Anstatt nun in dem obigen Versuch weitere Lösungsmittelmolekeln einzuführen, könnten wir ja auch die gleiche Zahl Moleküle des nichtflüchtigen gelösten Stoffes einbringen und so eine ideale verdünnte Lösung bilden. Dann wäre das Ergebnis ganz analog. Wenn der zusätzliche äußere Druck aufgehoben würde, müßte, wie zuvor, das Volumen durch Vergrößerung in einen neuen Gleichgewichtszustand übergehen. Die Gleichgewichtsbeziehung würde dann die Form annehmen: $P_t + P_s = P_c + P_e$[24]). Auch in diesem Falle zeigt nähere Untersuchung, daß eine Volumzunahme den thermischen Druck stärker ändert als den Kohäsivdruck. Das ist eine notwendige Stabilitätsbedingung für alle Flüssigkeiten, mögen sie nun rein oder gemischt vorliegen[25]). Tatsächlich handelt es sich hierbei um

[23]) Im Falle eines idealen Gases oder einer verdünnten Lösung kann die gegenseitige Anziehung der Molekeln vernachlässigt werden, und der Diffusionsdruck ist gleich dem thermischen Druck. In anderen Fällen ist der Diffusionsdruck gleich dem thermischen Druck, der die Tendenz hat, die gegenseitige Entfernung der Molekeln zu vergrößern, vermindert um den Kohäsivdruck, der sie näher zusammenzubringen bestrebt ist.

[24]) Jäger hat gezeigt, daß das Gelöste keinen Einfluß auf den Kohäsivdruck einer verdünnten Lösung hat.

[25]) Jäger, Z. physik. Chem. **93**, 275 (1919).

eine zwangsläufige Folge der Erhaltung der Energie.

Auf zwei Punkte in der obigen Analyse soll besonders nachdrücklich hingewiesen werden. Erstens auf die Gesetzmäßigkeit der Stabilität in Flüssigkeiten $\partial Pt/\partial D > \partial Pc/\partial D$. Zweitens auf die Tatsache, daß die Einführung des Drucks des Gelösten, P_s, in den Lösungsprozeß zur Folge hat, daß pro Volumeinheit in der Lösung weniger Lösungsmittelmolekeln vorhanden sind als im reinen Lösungsmittel.

Wenn die Lösung in Berührung mit dem Lösungsmittel — durch die Membran — gebracht worden ist und noch keine weiteren Vorgänge stattgefunden haben, herrscht überall in der Lösung, wie auch überall im reinen Lösungsmittel, Gleichgewicht, aber zwischen den Flüssigkeiten zu beiden Seiten der Membran besteht kein Gleichgewichtszustand. Die Dichte des Lösungsmittels und damit sein Diffusionsdruck ist auf der Seite des Lösungsmittels größer. Es diffundieren also mehr Lösungsmittelmolekeln durch die Membran in die Lösung hinein als in umgekehrter Richtung. Der Druck P_s des gelösten Stoffes, der einmal gegen die Membran wirkt, welche die Molekeln des gelösten Stoffes nicht passieren können, der anderseits auch gegen die Oberfläche der Lösung gerichtet ist, aus der die Molekeln nicht austreten können, diese Kraft muß einen Druck ausüben, der die Tendenz hat, das Volumen der Lösung zu vergrößern und so die verringerte Dichte des Lösungsmittels in der Lösung aufrechtzuerhalten.

Durch das Hinzutreten des Lösungsmittels wird die Lösung verdünnt, P_s verringert und der hydrostatische Überdruck $P_d' - P_d$ auf der Lösungsseite erhöht. Beide Faktoren steigern die Lösungsmitteldichte in der Lösung. Das Hineinströmen dauert an, bis an der Membran $P_d'-P_d$ (was bestrebt ist, die Dichte zu erhöhen) numerisch gleich P_s geworden ist, was die entgegengesetzte Tendenz hat. Wird an der Membran $\underline{P_d'}-\underline{P_d}=\underline{P_s}$, dann ist der Druck des Gelösten, die eigentliche Ursache der verringerten Lösungsmitteldichte, ausgeglichen und die Dichte des Lösungsmittels in der Lösung ist automatisch in die des reinen Lösungsmittels zurückverwandelt worden. Die Dichte und damit der Diffusionsdruck des Lösungsmittels ist nun auf beiden Seiten der Membran gleich, und das Hineinströmen hört auf. Das endlich erreichte Gleichgewicht besteht also nicht, wie die weiter oben beschriebene erste Theorie annahm, zwischen dem erhöhten Diffusionsdruck des Lösungsmittels auf seiten des reinen Lösungsmittels und dem hydrostatischen Überdruck auf der anderen Seite. Ist das Gleichgewicht erreicht, dann gibt es auf keiner Seite einen Mehrbetrag an Diffusionsdruck des Lösungsmittels. Gleichgewicht besteht zwischen dem Druck des Gelösten auf der Seite der Lösung und dem Überschuß des hydrostatischen Drucks auf der gleichen Seite. Diese beiden Drucke stehen in der Lösung einander entgegen und heben sich gegenseitig auf. Dabei bleibt die Dichte des Lösungsmittels in der Lösung an der Membran die gleiche wie die des reinen Lösungsmittels an der anderen Seite. Das Hineinströmen dauert an, solange in der Lösung ein unausgeglichenes P_s vorliegt, welches verhindert, daß die Dichte des Lösungsmittels auf den beiden Seiten der Membran die gleiche wird; mit anderen Worten: solange $\underline{P_d'} - \underline{P_d} < \underline{P_s}$. Es ist leicht einzusehen, daß während der ganzen Dauer des Einströmens an der Membran die Beziehung gilt: $(\underline{P_t} - \underline{P_c}) - (\underline{P_t'} - \underline{P_c'}) = \underline{P_s} - (\underline{P_d'} - \underline{P_d})$. Das heißt: der Mehrbetrag des Diffusionsdruckes des Lösungsmittels ist zahlenmäßig gleich dem Druck des Gelösten, vermindert um den hydrostatischen Überdruck auf der Seite der Lösung. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, ergeben beide Seiten der Gleichung zusammen Null.

Das Hineinströmen des Lösungsmittels in die Lösung wird bewirkt durch die starken thermischen und Kohäsivkräfte bei der Wiederherstellung des Druckgleichgewichtes in dem gesamten flüssigen System. Es ist wohl ohne weiteres einzusehen, daß ein solcher Gleichgewichtszustand erreicht ist, wenn die Bedingung: $\underline{P_d'} - \underline{P_d} = \underline{P_s}$ an der Membran erfüllt ist.

Die Tatsache, daß diese Beziehung $\underline{P_d'}-\underline{P_d} = \underline{P_s}$ im Gleichgewichtszustand bestehen muß, erklärt die Beziehung zwischen $\underline{P_d'} - \underline{P_d}$ und dem hypothetischen Gasdruck des Gelösten[26]). Partington[27]) und Jäger[25]) haben beweisen können, daß der von den Molekeln des gelösten

[26]) Die obigen Gleichungen drücken die quantitativen Verhältnisse in wirklichen Lösungen nicht genau aus. Diese Beziehungen werden beeinflußt durch die relative Größe der Molekeln des gelösten Stoffes wie auch des Lösungsmittels und durch die Stärke der zwischen ihnen wirkenden Anziehungskräfte. In einer idealen Lösung haben diese beiden Molekülarten die gleiche Größe, und die zwischen ihnen herrschenden Anziehungskräfte sind von der gleichen Größe wie die zwischen den Molekeln des gelösten Stoffes bestehenden. Eine genaue Untersuchung des Einflusses, den diese Faktoren ausüben, findet sich bei Herzfeld (vgl. Fußnote 8). In den verdünnten Lösungen, mit denen wir uns hier beschäftigen, ist dieser Einfluß zu vernachlässigen.

[27]) Partington, Trans. Faraday Soc. 13, 174 (1917).

Stoffes an der Membran ausgeübte Diffusionsdruck P_s der gleiche ist, den diese Molekeln ausüben würden, wenn sie bei gleichem Volumen und gleicher Temperatur in Gasform anwesend sein würden. In jedem Falle würde in dem gleichen Volumen die gleiche Zahl von Molekeln mit der gleichen mittleren kinetischen Energie der thermischen Bewegung vorliegen, und man ist berechtigt anzunehmen, daß sie den gleichen Expansivdruck ausüben würden, wenn auch ihre mittlere freie Weglänge verschieden sein müßte. Jede Volumänderung, die sich irgendwie ergäbe, würde selbstverständlich in den beiden Fällen verschieden sein, da ja in dem einen Fall der Expansivdruck nur gegen den äußeren Druck zu wirken hätte, während in dem anderen Falle er außerdem gegen den Kohäsivdruck des Lösungsmittels zu arbeiten hat. Dabei ist zu beachten, daß das hier erwähnte Volumen dargestellt wird durch denjenigen Raum, den die Lösung unter einem Druck einnimmt, der gerade hinreicht, die Dichte des Lösungsmittels in der Lösung auf einem solchen Wert zu halten, der dem des reinen Lösungsmittels unter normalem Druck entspricht. Dieser Umstand erklärt die Korrektur bei der gewöhnlichen Darstellung der van t'Hoff'schen Verallgemeinerung, die durch die genauen Messungen von Morse und seinen Mitarbeitern erforderlich geworden ist.

Die vorliegende Diskussion gilt für Versuche nach der Anordnung Pfeffer's. Bei Experimenten von der Art, wie sie Morse und andere durchgeführt haben, nimmt der zusätzliche äußere Druck die Stelle des Überschusses an hydrostatischem Druck ein.

Die in dieser Veröffentlichung in großen Zügen dargestellte Druckgleichgewichtstheorie erkennt die Wahrheit in der ersten der zwei beschriebenen Theorien. Die Ursache für das Hineinströmen ist tatsächlich der Überschuß des Diffusionsdruckes auf der Seite des reinen Lösungsmittels, wie es auch die erste Anschauung annimmt. Aber der Druck des gelösten Stoffes, dessen Einfluß zwar von der zweiten Theorie anerkannt, aber von der ersten vernachlässigt wird, ist die Ursache für den Überschuß des Diffusionsdruckes des Lösungsmittels, der in der ersten Theorie eine Rolle spielt. Keine der beiden Theorien ist für sich selbst allein befriedigend, aber die unbestreitbaren Züge einer jeden stellen die Grundlagen der allgemeineren befriedigenden Druckgleichgewichtstheorie dar, und diese letztere wiederum bildet einen wesentlichen Bestandteil der kinetischen Theorie der Materie[28]).

[28]) Metcalf, J. physic. Chem. **20**, 177 (1916).

Die Volum- und Dichteänderungen der Flüssigkeiten, auf die in dieser Gleichgewichtstheorie Bezug genommen wird, sind selbstverständlich sehr klein. Sie sind aber von fundamentaler Bedeutung, weil sie sehr große Änderungen in den starken inneren Drucken, den Kohäsiv- und thermischen Drucken, zur Folge haben. Dies geht schon aus der Tatsache hervor, daß eine starke Steigerung des äußeren Druckes nur eine sehr geringe Volumenverminderung hervorruft, mit anderen Worten: aus der Tatsache der sehr geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten.

Zusammenfassung.

Die Unzulänglichkeit der gebräuchlichen Theorien wird diskutiert. Eine andere, die Druckgleichgewichtstheorie, wird in großen Zügen mit den nachstehenden Schlußfolgerungen angegeben:

Die Kraft, welche die Flüssigkeit in der Röhre aufsteigen läßt, ist der Diffusionsdruck des Gelösten, der mit dem überschüssigen Diffusionsdruck des Lösungsmittels auf der Seite der Membran wirkt, wo sich das reine Lösungsmittel befindet.

Die Kraft, welche den Durchgang des Lösungsmittels durch die Membran in die Lösung hinein bewirkt, ist der Überschuß des Diffusionsdruckes des Lösungsmittels auf der Seite des reinen Lösungsmittels, der nun seinerseits wieder durch den Diffusionsdruck des Gelösten in der Lösung hervorgerufen wird.

Der nach außen wirkende Druck auf die Membran ist der Diffusionsdruck des Gelösten, und es ist dieser gleiche Druck, der den hydrostatischen Überdruck auf der Seite der Lösung aufrechterhält, da ja der erhöhte Diffusionsdruck des Lösungsmittels auf der anderen Seite aufhört zu existieren, sobald sich das Gleichgewicht eingestellt hat.

Die Beziehung zwischen dem hydrostatischen Überdruck auf der der Lösung zugekehrten Seite und dem hypothetischen Gasdruck des Gelösten folgt aus den obigen Schlüssen.

Zahlreiche andere Erscheinungen sind noch mit dem osmotischen Drucke ursächlich verknüpft, wie zum Beispiel die Erniedrigung des Dampfdruckes oder des Gefrierpunktes usw. Eine befriedigende Deutung des osmotischen Drucks muß auch die ursächlich damit verknüpften Erscheinungen erklären können. Die Druck-Gleichgewicht-Theorie ist dazu imstande, wenn auch auf diese Punkte in der vorliegenden Arbeit nicht eingegangen wurde.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Untersuchungen über Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie. I.*)

Von Wo. Ostwald und W. Mischke (Leipzig).

(Eingegangen am 18. Oktober 1939)

1. Einleitung.

Daß kolloide Lösungen wie etwa Eiweißsole in der Grenzschicht Flüssigkeit—Dampf Häutchen bilden und sich auf diese Weise in der Grenzschicht anreichern, ist seit langem bekannt. Bereits im Jahre 1838 legte F. M. Ascherson der Pariser Akademie der Wissenschaften eine Abhandlung vor[1]), in der er diese Häutchenbildung in verschiedenen Grenzschichten beschrieb und für diese Eigenschaft der Lösungen den Ausdruck „Hymenogonie" prägte. Auch der heute noch viel benutzte Ausdruck „Haptogenmembranen" rührt von diesem Autor her. Handelte es sich hier um Häutchen aus organischem Material, so beschrieb Faraday interessante anorganische Filme z. B. von Gold, die er durch Reduktion in der Grenzschicht Goldsalzlösung—ätherische Phosphorlösung erhielt[2]). Auch Plateau hat bekanntlich in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts sich mit solchen Membranen beschäftigt.

Die Weiterentwicklung der Erforschung dieses Gebietes ist vorwiegend in folgenden Richtungen erfolgt: Einmal wurden die Eigenschaften der Häutchen oder Filme, wie wir heute sagen, selbst näher untersucht. Wir nennen die Namen Lord Rayleigh, Agnes Pockels, H. Devaux, Langmuir, Marcelin, N. K. Adam usw. Wie bekannt, erwies sich hierbei das Auftreten von „Monofilmen" als besonders aufschlußreich, desgleichen die Methodik der Spreitung bzw. der Ausbreitungsfilme. Auf der anderen Seite waren die Untersuchungen über Adsorption, wie sie auf Anregung von Wilh. Ostwald und im Zusammenhang mit dem Theorem von Gibbs um die Jahrhundertwende begonnen wurden, ebenfalls von großer Bedeutung für die Frage nach den Entstehungsursachen und Eigenschaften solcher Filme. Eine dritte Forschungsrichtung beschäftigt sich mit Erscheinungen, bei denen sowohl Häutchenbildung als auch Adsorption eine große Rolle spielen, nämlich mit den Schäumen.

Die große Wichtigkeit von Schäumen in Industrie und Technik war lange bekannt, bevor diese Erscheinungen einer genaueren wissenschaftlichen Analyse unterzogen wurden. Die Technik, z. B. die Brauerei oder die Seifenindustrie, haben ihrem Bedürfnis nach einer genaueren Untersuchung von Schäumen dadurch Ausdruck gegeben, daß ihre Vertreter Dutzende von „Schaummessern" für praktische Zwecke vorschlugen. Auch in der wirtschaftlich so bedeutenden Flotationstechnik wurden von technischer Seite aus zahlreiche Erfahrungen über Schäume gesammelt. Von wissenschaftlicher Seite wurde das Interesse an diesen Gebilden vor etwa 30 Jahren wieder geweckt durch die aufblühende Kolloidchemie. Unter den acht verschiedenen dispersen Systemen gibt es bekanntlich auch die zwei Arten

G in F und G in Fl,

das heißt also feste und flüssige Schäume.

Es ist hier nicht möglich, einen umfassenden Überblick über das heute schon vorhandene wissenschaftliche Schrifttum über Schäume und Zerschäumung zu geben[3]). Im folgenden wollen wir nur ein beschränktes Teilgebiet der Lehre von den Schäumen an der Hand neuerer Arbeiten etwas näher kennzeichnen.

2. Das Prinzip der Zerschäumungsanalyse.

Der Gedanke, die schaumbildenden Eigenschaften einer Flüssigkeit zur Konzentrierung und Trennung ihrer Bestandteile, sowie damit verknüpft, zur Reinigung eines dieser Bestandteile zu verwenden, ist ebenfalls nicht neuesten Ursprungs. Bereits im Jahre 1918 ließ sich Wo. Ostwald ein „Verfahren zum Verdampfen von Flüssigkeiten zum Zwecke der Anreicherung, Abscheidung oder Trocknung in ihnen gelöst oder emul-

*) D 15.

[1]) Später publiziert im Arch. Anat. u. Physiol. **1840**, 44.

[2]) M. Faraday, Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften; Nr. 214, S. 18 (Bakerian Lecture, 1857) (Leipzig 1925).

[3]) Vergleiche hierzu die neueren Arbeiten von O. Bartsch, Kolloid-Beih. **20**, 1 (1924); Wo. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. **76**, 33 (1936); **79**, 11 (1937); Chemiker-Ztg. **61**, 649 (1937). — A. Siehr, Kolloid-Z. **77**, 27, 251 (1936); **85**, 70 (1938). — R. Dubrisay und R. Arditti, Bull. Soc. chim. France **51**, 1199 (1932). — R. Dubrisay, C. R. Acad. Sci. **194**, 1076 (1932); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**, 1392 (1933); Chim. et Ind. **29**, 1045 (1933); Congr. int. Quim. pura apl. **9**, II, 375 (1934); Kolloid-Z. **86**, 273 (1939). — F. Schütz, Nature **140**, 465 (1937). — A. Imhausen, Kolloid-Z. **85**, 234 (1938).

giert enthaltener Stoffe durch Zerschäumung, gekennzeichnet usw." patentieren[4]). In neuerer Zeit haben Wo. Ostwald und A. Siehr das Studium dieser Effekte wieder aufgenommen und verschiedene Verfahren für eine solche „Zerschäumungsanalyse" im Laboratoriumsmaßstab wie in technischem Maßstabe entwickelt[5]).

Aus diesen neueren Arbeiten ergab sich auch eine Reihe neuer Erkenntnisse über die physikalische Chemie der Schäume. Aus der Fähigkeit einer Flüssigkeit zu schäumen darf man z. B. nicht rückwärts schließen, daß jeder Schaum eine andere Zusammensetzung aufweist als die Flüssigkeit, aus der er entsteht. Zerschäumt man z. B. Amylalkohol in Wasser oder Säuregrün in wässeriger Lösung, so zeigt der Schaum innerhalb weiter Fehlergrenzen dieselbe Zusammensetzung wie die Ausgangsflüssigkeit. Lösungen dieser Art schäumen bis zuletzt, also unbegrenzt, im Gegensatz etwa zu manchen Eiweißlösungen, bei denen die Schaumbildung nach einiger Zeit aufhört und eine nicht mehr schäumende Flüssigkeit als Rückstand übrig bleibt. Würde man also versuchen, die ersteren an und für sich ausgezeichnet schäumenden Lösungen durch Zerschäumung zu konzentrieren, so würde man nicht den geringsten Erfolg erzielen. Nur begrenzt schäumende Flüssigkeiten können offenbar durch Zerschäumungsanalyse zerlegt werden. Des weiteren ergab sich die Notwendigkeit, zwischen „nassen und trocknen", zwischen „beständigen und unbeständigen", zwischen „flüssigen und festen" Schäumen usw. zu unterscheiden, da diese verschiedenen Schaumarten sich auch bei der Zerschäumungsanalyse ganz verschieden verhalten.

Für die Entwicklung der apparativen Seite war die Konstruktion von neuen Zerschäumungsapparaten wichtig, insbesondere die Entwicklung der Kolonnen- und ganz besonders auch der sogenannten Kreislaufzerschäumung.

Das Prinzip der Kreislaufzerschäumung besteht darin, daß die Flüssigkeit mehrmals zerschäumt wird, derart, daß die mit dem Schaum mitgenommene Flüssigkeit von letzterem abgetrennt wird und wieder in den Zerschäumungsapparat zurückgelangt. Sie wird dann aufs neue zerschäumt. Dieser Prozeß läuft kontinuierlich und kann bei begrenzt schäumenden Flüssigkeiten bis zur Erschöpfung der Flüssigkeit in bezug auf die schaumbildenden Bestandteile getrieben werden.

Abb. 1 zeigt einen einfachen Zerschäumungsapparat, wie er z. B. bei den Modellversuchen an

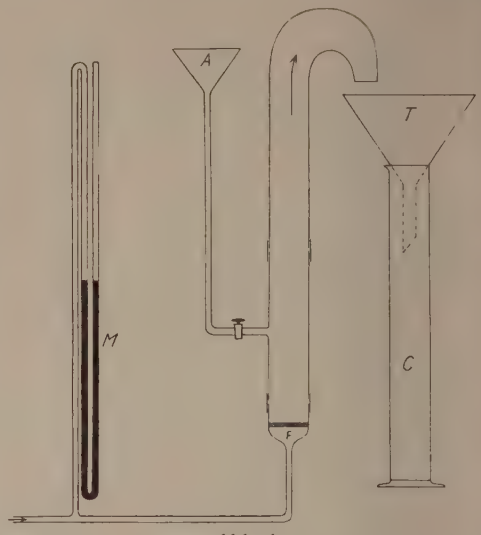


Abb. 1

Farbstoffgemischen und bei den ersten Zerschäumungsversuchen an Diastaselösungen verwendet wurde. Durch den Trichter A wird die zu zerschäumende Lösung eingefüllt. Durch die unten am Zerschäumer angebrachte Fritte F wird ein Gasstrom hindurchgepreßt, dessen Druck am Manometer M abgelesen werden kann. In dem Trichter T sammelt sich der im Zerschäumer entstandene Schaum. Die aus dem schmelzenden Schaum abfließende Flüssigkeit wird dann im Meßzylinder C gesammelt.

In Abb. 2 ist ein einfacher Kreislaufzerschäumungsapparat abgebildet. Hier gelangt die aus dem Schaum im Trichter T abfließende Flüssigkeit wieder in den Zerschäumer zurück. Abb. 2a gibt eine geringfügige Änderung desselben wieder, wie sie bei dem zweiten Hefezüchtungsversuch Verwendung fand. Der umgekehrt aufgesetzte Trichter T_2 soll eine zu rasche Trocknung des Schaumes verhindern.

Abb. 3 zeigt eine neu entwickelte Form der Kreislaufzerschäumungsapparatur, die an dieser Stelle erstmalig veröffentlicht wird. Diese Apparatur hat gegen die bisherige Form den Vorteil, daß sie rascher einen trockenen Schaum liefert. Der neu entstehende Schaum tritt hier von unten in den Schaumsammeltrichter T ein. Der zuerst entstandene, inzwischen trocken gewordene Schaum befindet sich in der obersten Schicht und wird hier nicht wie bei der früheren Form immer wieder von oben mit neu entstehendem, nassem Schaum berieselt. Die aus dem Schaum abfließende mitgerissene Flüssigkeit tropft durch den

[4]) DRP. 327976, Kl. 12a, Gr. 2 vom 30. 11. 1918.
[5]) Vergleiche die in Fußnote 3 zitierte Literatur.

in den Sammeltrichter eingehängten Siebtrichter (in der Fig. gestrichelt gezeichnet) ab und gelangt auf einem besonderen Wege in den Zerschäumer zurück. Diese Apparatur wurde z. B. bei Kreislauf-

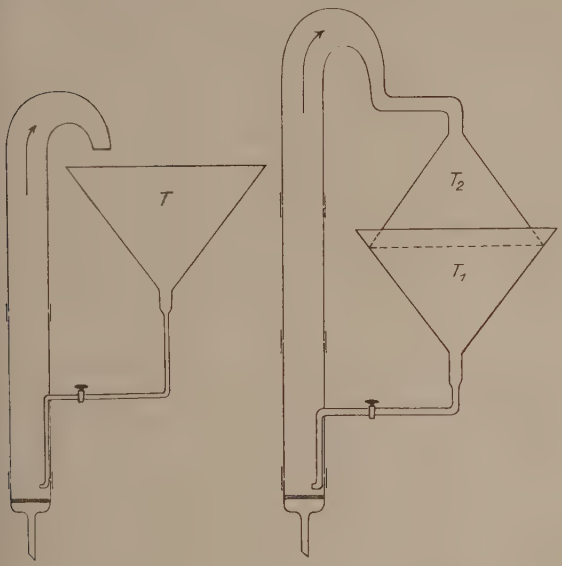


Abb. 2

Abb. 2a

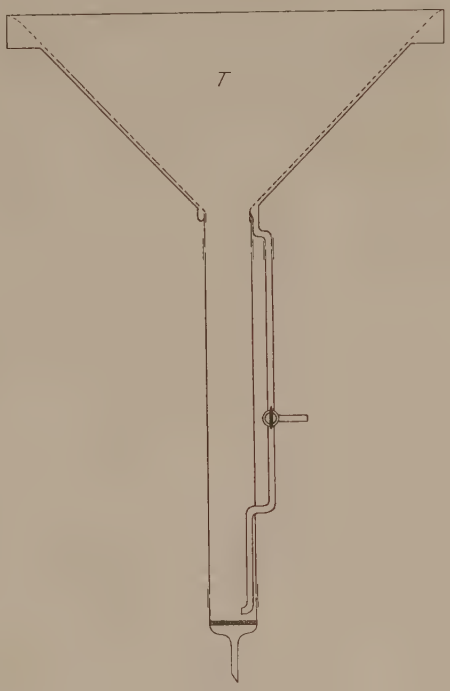


Abb. 3

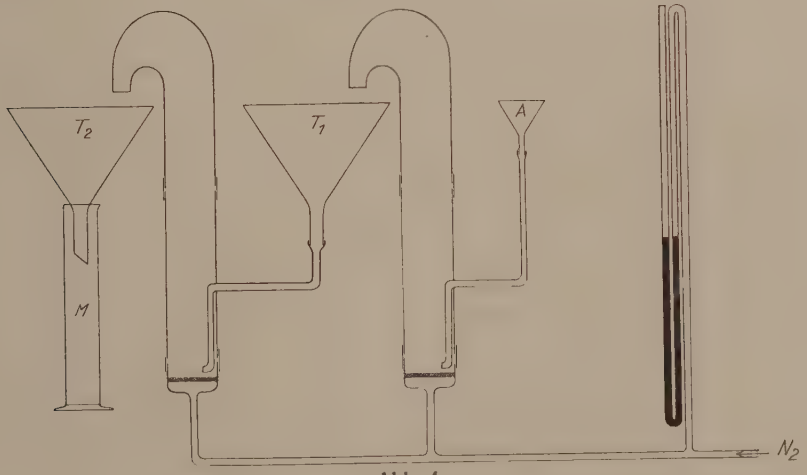


Abb. 4

zerschäumungsversuchen an Lipaselösungen verwendet; siehe die 3. Mitteilung dieser Reihe.

Abb. 4 gibt eine Versuchsanordnung wieder, die als Kolonnenzerschäumung bezeichnet wird. Durch den Trichter A kann die zu zerschäumende Lösung in das erste Zerschäumungsgefäß eingefüllt werden; der übergehende Schaum sammelt sich im Trichter T_1, von wo die aus dem Schaum abtropfende Flüssigkeit in das zweite Zerschäumungsgefäß abfließen kann. Der hier entstehende Schaum sammelt sich im Trichter T_2. Die abtropfende Flüssigkeit wird im Meßzylinder M auf-

gefangen. Das zur Zerschäumung verwendete Gas tritt durch die beiden 17 G 4-Fritten in die Zerschäumungsgefäße ein; sein Druck kann am Manometer abgelesen werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der Zerschäumungsanalyse in wissenschaftlicher wie in praktischer Hinsicht zu erweitern. In wissenschaftlicher Hinsicht wurden an Farbstoff- und Gelatinelösungen Modellversuche angestellt, um für die praktischen Probleme schärfer definierte Systeme als Vorbilder zu haben. Die Begriffe der „Konzentrierung" und der „Reinigung", welche nicht identisch sind, wurden beispielsweise an solchen Modellsystemen entwickelt und definiert. Ähnliches gilt für den Begriff „Schaumfähigkeit".

Die praktischen Probleme, die in vorliegender Arbeit angegriffen wurden, bestanden einerseits in der Bearbeitung von brauereitechnischen Fragen mit Hilfe der Zerschäumungsanalyse. Hier schlossen sich die Versuche der Hefezüchtung im Schaumzustande an. Anderseits wurde versucht, die interessante Frage der Konzentrierung und Reinigung von Fermentlösungen zu untersuchen.

3. Anwendung der Zerschäumungsanalyse auf das System Patentblau—Neucoccin.

Wo. Ostwald und A. Siehr[6]) haben als augenfälliges Beispiel für die Wirkung der Zerschäumung die Trennung eines Gemisches von Patentblau und Neucoccin beschrieben. Dieser Versuch hat den Vorteil, daß einmal Trennung und Reinigung sofort mit dem bloßen Auge erkennbar sind, zum anderen sind auch quantitative Bestimmungen auf dem Wege der Lichtabsorptionsmessung verhältnismäßig einfach auszuführen.

a) Allgemeines und Experimentelles:

Wo. Ostwald und A. Siehr (loc. cit.) benutzten bei ihrem Versuch eine Lösung, die je 0,1 Proz. Patentblau und Neucoccin enthielt. Sie erhielten dabei im Rückstand einen verhältnismäßig rein roten Farbstoff, während das Spumat noch beträchtlich durch Neucoccin verunreinigt war. Es schien nun interessant, an diesem Beispiel ein breiteres Gebiet von Konzentrationen und Mischungsverhältnissen zu studieren, um zu sehen, in welcher Abhängigkeit die erhaltenen Reinigungs- und Konzentrierungseffekte zu den Ausgangskonzentrationen stehen. Es wurden zu diesem Zwecke die in Tabelle I aufgeführten Lösungen hergestellt.

[6]) Wo. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. **76**, 33 (1937).

Tabelle I.

Lfd. Nr.	Patentblau Proz.	Neucoccin Proz.	Tropfenzahl
1.	1,0	1,0	65
2.	0,1	0,1	60,5
3.	0,01	0,01	57,5
4.	0,001	0,001	57
5.	1,0	0,1	68
6.	1,0	0,01	68,5
7.	1,0	0,001	69
8.	0,1	1,0	59,5
9.	0,1	0,01	60,5
10.	0,1	0,001	60,5
11.	0,01	0,001	57
12.	0,01	0,1	57
13.	0,01	1,0	57,5
14.	0,001	0,01	57,5
15.	0,001	0,1	57
16.	0,001	1,0	57
17.	1,0	—	69,5
18.	0,1	—	60,5

Die Zerschäumung erfolgte in der in Abb. 1 dargestellten Apparatur. Der eigentliche Zerschäumer Z hat eine lichte Weite von ca. 35 mm; am unteren Ende ist eine Fritte F mit Hilfe einer Gummimanschette angesetzt. Durch den Trichter A kann zu Beginn der Zerschäumung die Untersuchungslösung eingefüllt werden. Von unten kann durch die Fritte F Stickstoff von konstantem Druck, der am Manometer M abgelesen werden kann, hindurchgedrückt werden. Der dabei in Z entstehende Schaum geht durch den Krümmer K in den größeren Trichter T über, wo er allmählich wieder schmilzt und in den Meßzylinder C abtropft. Für die Zerschäumung wurden jeweils 100 ccm Ausgangslösung verwendet. Die Anfangsdrucke bei der Zerschäumung betrugen im allgemeinen ca. 100 mm Hg-Säule und wurden dann gegen Ende bis ca. 200 mm gesteigert. Die angegebenen Drucke geben nur ungefähre Anhaltspunkte, da verschiedene Fritten wechselnder Durchlässigkeit (Schott G 4) verwendet wurden, die bedingten, daß zur Einstellung einer konstanten Zerschäumungsgeschwindigkeit die Drucke in engen Grenzen variiert werden mußten. Die jeweilige Dauer der Zerschäumung ist in Tabelle II angegeben; außerdem enthält diese die erhaltenen Mengen an Spumat und Rückstand.

Die Fig. 1 und 2 geben die Extinktionskurven von reinen 0,01 proz. Patentblau- bzw. Neucoccinlösungen an. Die zur Zerschäumung verwendeten Ausgangslösungen wurden zur Messung, soweit das möglich war, auf eine Konzentration von 0,01 Proz. des in höherer Konzentration vorliegenden Farbstoffes verdünnt. Dann wurden

Tabelle II.

Lfd. Nr.	Zerschäumungsdauer	Spumat ccm	Rückstand ccm
1.	60 Min.	97	3
2.	40 Min.	77	23
3.	10 Min.	3,5	96,5
4.	nicht zerschäumbar		
5.	60 Min.	95	5
6.	60 Min.	96	4
7.	90 Min.	96	4
8.	25 Min.	37	63
9.	50 Min.	61,5	38,5
10.	50 Min.	47	53
11.	25 Min.	44	56
12.	30 Min.	45	55
13.	30 Min.	17	83
14.	nicht zerschäumbar		
15.	nicht zerschäumbar		
16.	10 Min.	5	95
17.	90 Min.	97	3
18.	30 Min.	80	20

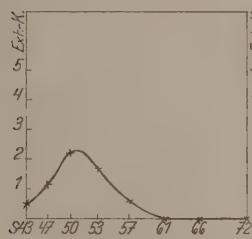


Fig. 1. Extinktionskurve von 0,01 Proz. Neucoccin.

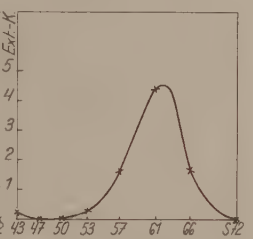


Fig. 2. Extinktionskurve von 0,01 Proz. Patentblau.

sie im Pulfrich-Photometer bei einer Schichtdicke von 0,247 cm photometriert. In ähnlicher Weise wurden die Spumate und Rückstände behandelt. Die Fig. 4 bis 14 geben die wichtigsten der dabei erhaltenen Extinktionskurven an.

Da das Patentblau bei den Wellenlängen, bei denen das Neucoccin ein Maximum der Absorption zeigt, praktisch nicht mehr absorbiert, und umgekehrt dasselbe für Neucoccin gilt, so ist eine quantitative Auswertung der erhaltenen Extinktionskurven leicht möglich. Zu diesem Zwecke wurden die in Fig. 3 dargestellten Eichkurven für die beiden Farbstoffe aufgenommen. Mit Hilfe dieser Eichkurven und der Extinktionsmaxima (es wurde für das Neucoccin die Extinktion bei Filter S 50 = 494 mμ und für das Patentblau die Extinktion bei Filter S 61 = 619 mμ benutzt) wurden die in Tabelle III angegebenen Konzentrationen berechnet.

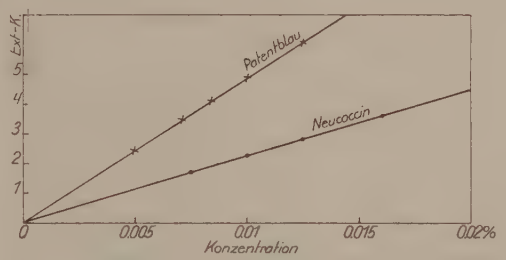


Fig. 3. Eichkurven für Neucoccin und Patentblau.

Tabelle III.

Lfd. Nr.	Ausgangslösung		Spumat		Rückstand		Konzentrierung von Patentblau im Spumat	Reinigung	
	Patentblau Proz.	Neucoccin Proz.	Patentblau Proz.	Neucoccin Proz.	Patentblau Proz.	Neucoccin Proz.	Proz.	Spumat (Patentblau)	Rückstand (Neucoccin)
1.	0,96	1,08	0,94	0,99	0,76	1,10	100	1,08	1,29
2.	0,097	0,10	0,124	0,101	0,07	0,10	128	1,26	1,76
3.	0,0096	0,0108	0,225	0,020	0,0028	0,0105	**2340**	**12,65**	**42,1**
4.	0,0016	0,0016	—	—	—	—	—	—	—
5.	0,94	0,13	0,97	0,13	0,61	0,13	103	1,03	1,57
6.	0,92	0,04	0,94	0,04	0,77	0,04	102	1,00	1,21
7.	0,98	0,004	1,08	0,004	0,64	0,004	110	1,00	1,50
8.	0,115	0,97	0,27	1,06	0,05	1,06	235	2,15	5,40
9.	0,094	0,0161	0,149	0,018	0,0053	0,0124	159	1,41	19,4
10.	0,097	0,006	0,222	0,008	0,057	0,018	229	1,72	8,8
11.	0,0098	0,0013	0,0172	0,0024	0,0029	0,0015	176	1,05	3,7
12.	0,011	0,102	0,015	0,097	0,008	0,101	136	1,43	1,95
13.	0,0081	1,05	0,025	1,085	0,01	1,045	309	2,99	2,40
14.	0,0011	0,0103	—	—	—	—	—	—	—
15.	0,0011	0,1	—	—	—	—	—	—	—
16.	0,0028	1,015	0,01	1,015	0,001	0,955	357	3,58	9,40
17.	0,97	—	0,98	—	0,78	—	101	—	—
18.	0,097	—	0,113	—	0,027	—	117	—	—

b) Diskussion der Ergebnisse:

Beim Studium der Figuren ist folgendes zu beachten: In jeder Figur für die zerschäumten Lösungen finden wir zwei Extinktionskurven. Mit S bezeichnen wir die Extinktionskurve des Spumates, also der übergegangenen Lösung; mit R die Extinktionskurve des Rückstandes, also des nichtzerschäumten Anteils des Farbstoffgemisches. Diese beiden Kurven zeigen die Wirkung der Zerschäumung auf die Extinktionskurve a des ursprünglichen Farbstoffgemisches. Diese Kurve des Farbstoffgemisches zerfällt also bei der Zerschäumung in die zwei in den Figuren gezeigten S- und R-Kurven. Um die Figuren nicht zu unübersichtlich zu machen, ist in den folgenden Figuren diese Anfangskurve nur gelegentlich mit in derselben Figur gezeichnet worden, z. B. in Fig. 15.

Bei Betrachtung der S- und R-Kurven kann man zweierlei allgemeine Effekte unterscheiden: Eine Erhöhung der Extinktionsmaxima bedeutet eine Konzentrationserhöhung. Einerseits könnten sich die Extinktionsmaxima im Spumat im gleichen Verhältnis zueinander erhöhen. Das würde eine gemeinsame Konzentrationserhöhung beider Farbstoffe bei der Zerschäumung bedeuten ohne irgendwelche Differenzierung. Anderseits kann eine solche Erhöhung des Extinktionsmaximums eintreten, vorwiegend, im extremen Falle auch nur bei einer der beiden Fraktionen, also entweder im Spumat oder im Rückstand. In diesen Fällen, bei denen also die Höhe der Extinktionsmaxima nicht im gleichen Verhältnis verändert wird, haben wir einen Trennungs- oder Reinigungs-Effekt bei der Zerschäumung. Je größer der Unterschied in der Höhe der zwei Extinktionsmaxima der Einzelfarbstoffe bei der Zerschäumung wird, um so größer ist der Reinigungseffekt.

Um diesen Reinigungseffekt zahlenmäßig darzustellen, ist mit Hilfe der in Fig. 3 wiedergegebenen Eichkurven die Konzentration der Farbstoffe nach der Zerschäumung bestimmt worden. Die in Tabelle III angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf die Konzentrationszunahme des (in unserem Falle) mit dem Spumat übergehenden Farbstoffs, des Patentblaus.

Die Figuren und Tabelle III zeigen Beispiele solcher Reinigungseffekte. Man sieht z. B. in Fig. 4, 5, 6, wie die R- und S-Kurven sich zunehmend stärker voneinander differenzieren. Man beachte, wie in Fig. 4 die R- und S-Kurven sich schneiden. In Fig. 5 berühren sich die zwei Kurven nur im Extinktionsgebiete des Neucoccins, während in Fig. 6, die in einem wesentlich kleineren Maßstab gezeichnet werden mußte, die R- und S-Kurven sich völlig voneinander trennen.

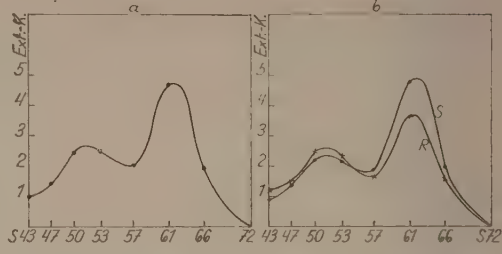


Fig. 4a. Extinktionskurve von Lösung 1 (1:100).

Fig. 4b. Extinktionskurven von Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 1 (1:100).

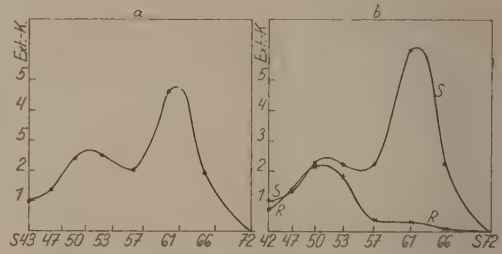


Fig. 5a. Extinktionskurve von Lösung 2 (1:10).

Fig. 5b. Extinktionskurven von Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 2 (1:10).

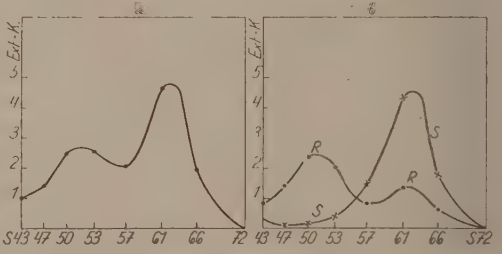


Fig. 6a. Extinktionskurve von Lösung 3 (1:10).

Fig. 6b. Extinktionskurven von Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 3. Spumat (1:25), Rückstand (1:1) Vgl. auch Fig. 15.

Auch bei dem anderen Beispiel (Fig. 11) ist der Reinigungseffekt so groß, daß die Spumatkurve in einem kleineren Maßstabe gezeichnet werden mußte als die Rückstandskurve. Man beachte die entsprechenden Angaben in den Figuren.

Zahlenmäßig zeigt Tabelle III, daß Konzentrierungseffekte von mehr als 2000 Proz., also eine Anreicherung auf das Zwanzigfache der ursprünglichen Konzentration erzielt werden konnten. Die entsprechenden Reinigungseffekte werden zahlen-

mäßig am einfachsten durch die Änderungen des Verhältnisses der beiden Farbstoffkonzentrationen zueinander vor und nach der Zerschäumung dargestellt. Die letzte Spalte in Tabelle III zeigt, daß Reinigungen auf das Zehnfache und mehr möglich sind.

Allgemein ergibt sich bei der Betrachtung der Figuren sowie der Tabelle III folgende Gesetzmäßigkeit: Je geringer die (absolute) Konzentration des schäumenden Bestandteiles (in diesem Falle Patentblau) ist, um so größer ist der Konzentrierungs- und Reinigungseffekt für diesen, bezogen auf die Ausgangskonzentration. Besonders aus den Extinktionskurven der Lösungen 1, 2, 3, bei denen das Verhältnis Patentblau:Neucoccin etwa 1:1 ist, ersieht man sehr deutlich, daß in bezug auf Reinigung der Farbstoffe für den blauen Farbstoff wie für den roten eine niedrige absolute Konzentration günstig ist. Allerdings ist einer zu starken Verdünnung dadurch eine Grenze gesetzt, daß mit zunehmender Verdünnung die Schaumfähigkeit der Lösung abnimmt. So vermag z. B. die Lösung 4, die das Patentblau nur in einer Konzentration von 0,001 Proz. enthält, nicht mehr genügend Schaum zu bilden, so daß kein Spumat erhältlich ist.

Bei einigen der voranstehend beschriebenen Versuche, nämlich bei den Versuchen mit großen Patentblaukonzentrationen, ist der Konzentrierungs- und Reinigungseffekt auch aus rein apparativen Gründen im Laboratoriumsmaßstab schlechter als notwendig. In diesen Fällen, bei denen das Gemisch bis zum Schlusse noch schäumt, bleibt natürlich nur eine sehr kleine Menge Rückstandslösung übrig, die sich im Apparat verteilt und sich nicht sammeln läßt.

In praktischer Hinsicht, also im Sinne der Aufgabe, ein gegebenes Gemisch möglichst vollständig durch Zerschäumung zu zerlegen, ergibt sich aus vorliegenden Farbstoffversuchen, daß man eine optimale, in der Regel verdünnte Gesamtkonzentration der Ausgangslösung aufsuchen muß. Bei zu konzentrierten Ausgangslösungen ist die Differenzierung nicht genügend, bei allzu großer Verdünnung der Ausgangslösung ist die Schaumfähigkeit zu gering. Hieraus ergibt sich, daß es eine mittlere, optimale Ausgangskonzentration für eine möglichst vollständige Zerlegung eines Gemisches mittels Zerschäumung gibt.

Selbstverständlich ist die konzentrierende und reinigende Wirkung einer Zerschäumung auch abhängig von der Geschwindigkeit der Zerschäumung. Im gleichen Sinne wie eine Verlangsamung der Zerschäumungsgeschwindigkeit wirkt eine Verlängerung des aufsteigenden Teiles der Zerschäumungsapparatur. Denn in beiden Fällen erhält der gebildete Schaum mehr Zeit, um alle mitgerissenen, nicht schaumbildenden Stoffe (d. h. in diesem Falle Wasser und Neucoccin) abfließen zu lassen, bevor er in den Auffangtrichter übergeht.

Betrachtet man die in Tabelle IV zusammengestellten Tropfenzahlen der Ausgangslösungen, Spumate und Rückstände, so ist weiterhin ersichtlich, daß das Patentblau als oberflächenaktiver Bestandteil im Gegensatz zum Neucoccin, das völlig oberflächeninaktiv ist, sich allein an der Schaumbildung beteiligen wird.

Tabelle IV.

Lfd. Nr.	Tropfenzahlen		
	Ausgangslösung	Spumat	Rückstand
1.	65	65,5	—
2.	60,5	61	57,5
3.	57,5	—	57
4.	57	—	—
5.	68	68,5	—
6.	68,5	68,5	—
7.	69	69	—
8.	59,5	63,5	57,5
9.	60,5	62	57
10.	60,5	62,5	57
11.	57,5	58	57
12.	57	57	57
13.	57,5	59	57
14.	57,5	—	—
15.	57	—	—
16.	57	57,5	57
17.	69,5	69,5	—
18.	60,5	61	57

Soweit die Tropfenzahlen der Rückstände gemessen werden konnten (z. T. reichten die erhaltenen Mengen nicht für eine Messung), zeigt es sich, daß sie durchweg auf den Wasserwert von etwa 57 abgefallen sind.

Nehmen wir an, daß für die Beständigkeit einer Schaumlamelle eine Mindestkonzentration des schäumenden Bestandteiles nötig ist, so hilft das zum Verständnis der vorstehend angeführten Ergebnisse. Es wird sich zwischen Schaum und Flüssigkeit ein Verteilungsverhältnis einstellen, und zwar wird das Patentblau im Schaum sich anreichern, solange die Patentblaukonzentration in der Lösung noch kleiner ist als die Mindestkonzentration, die für eine Beständigkeit des Schaumes erforderlich ist. Es ist dann auch leicht zu verstehen, weshalb bei sehr niedrigen Konzentrationen eine Zerschäumung nicht mehr möglich ist. Genauer müßte man sich wohl so ausdrücken,

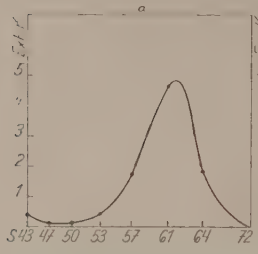


Fig. 7a. Extinktionskurve von Lösung 5 (1:100).

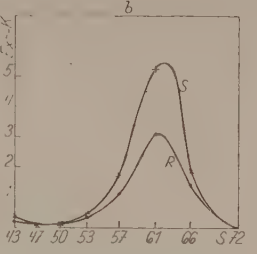


Fig. 7b. Extinktionskurven von Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 5 (1:100).

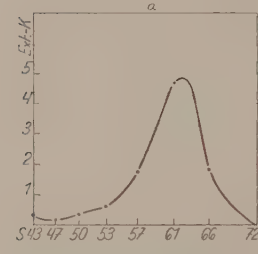


Fig. 8a. Extinktionskurve von Lösung 7 (1:100).

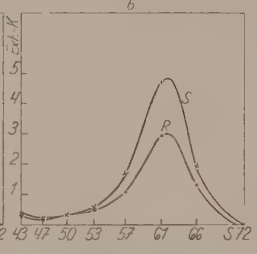


Fig. 8b. Extinktionskurven von Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 7 (1:100).

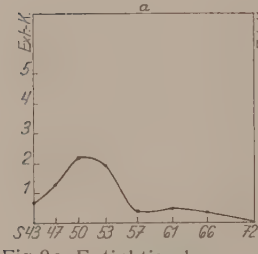


Fig. 9a. Extinktionskurve von Lösung 8 (1:10).

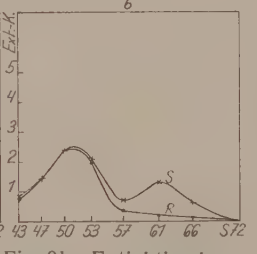


Fig. 9b. Extinktionskurven von Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 8 (1:10).

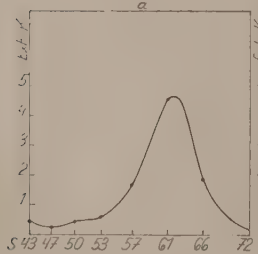


Fig. 10a. Extinktionskurve von Lösung 9 (1:10).

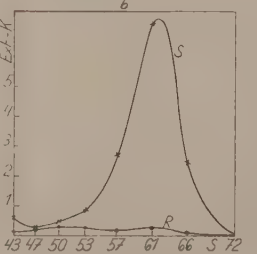


Fig. 10b. Extinktionskurven von Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 9 (1:10).

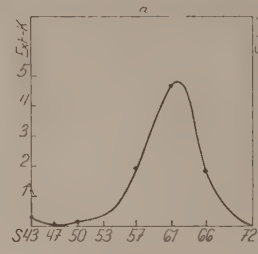


Fig. 11a Extinktionskurve von Lösung 10 (1:10).

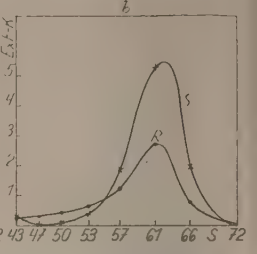


Fig. 11b. Extinktionskurven von Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 10. Spumat(1:20) Rückstand (1:10).

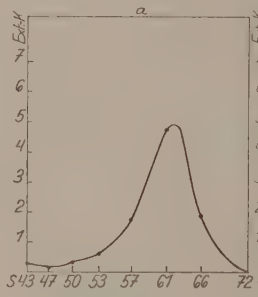


Fig. 12a. Extinktionskurve von Lösung 11 (1:1).

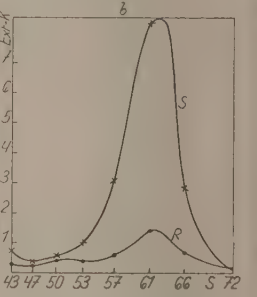


Fig. 12b. Extinktionskurven von Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 11 (1:1).

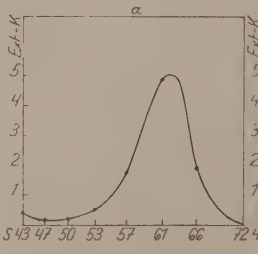


Fig. 13a. Extinktionskurve von Lösung 17 (1:100).

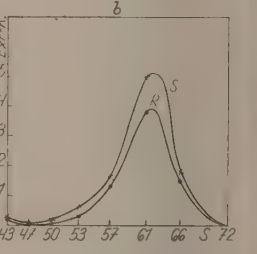


Fig. 13b. Extinktionskurven von Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 17 (1:100).

daß bei der verwendeten Apparatur von einer bestimmten Konzentration an eine Zerschäumung nicht mehr möglich ist. Selbstverständlich bilden auch diese verdünnten Lösungen einen Schaum, nur ist die erreichbare Schaumsäule (siehe später Abschnitt: Schaummessung) nicht groß genug, als daß sie in den Auffangtrichter übergehen könnte. Würde man den aufsteigenden Teil der Zerschäumungsapparatur kurz genug machen, so wäre sicherlich auch hier noch eine Zerschäumung, und

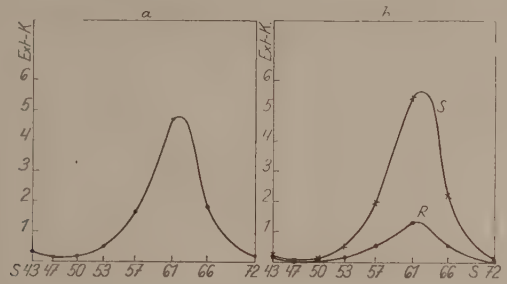


Fig. 14a. Extinktionskurve von Lösung 18 (1:10).

Fig. 14b. Extinktionskurven von Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 18 (1:10).

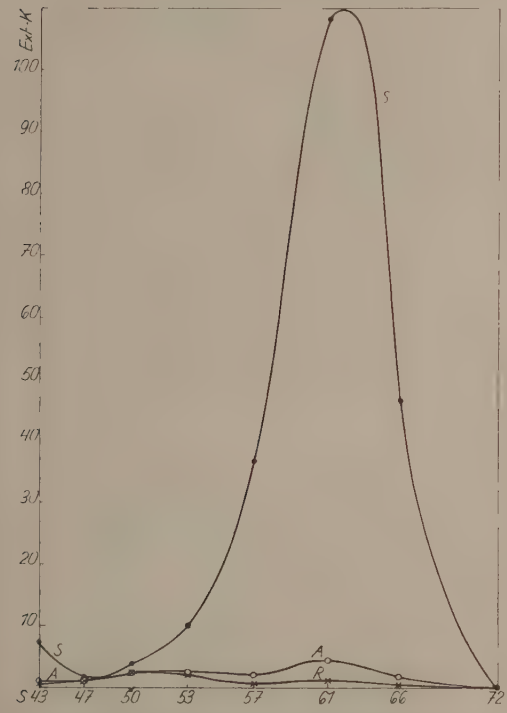


Fig. 15. Extinktionskurven von Ausgangslösung (A), Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 3 (1:1).

zwar mit einem höheren Konzentrierungseffekt möglich. Sobald die Konzentration in der Lösung die für die Beständigkeit der Schaumlamelle nötige Konzentration erreicht hat, ist praktisch keine Konzentrierung mehr zu erzielen.

Während nun der Hauptbestandteil des oberflächenaktiven Farbstoffes in den Schaum über-

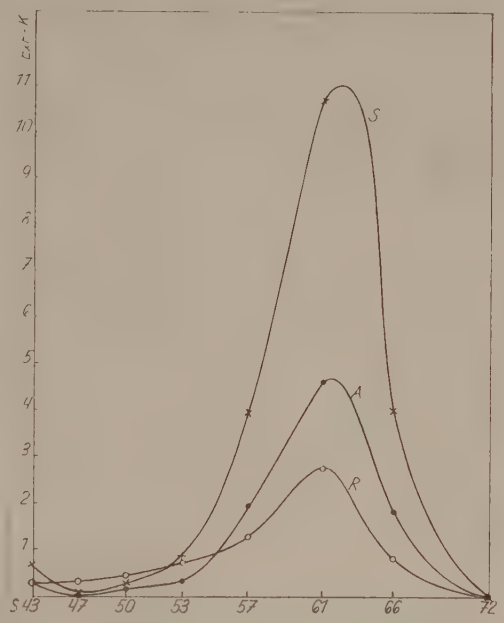


Fig. 16. Extinktionskurven von Ausgangslösung (A), Spumat (S) und Rückstand (R) aus Lösung 10 (1:10).

geht, kann das oberflächeninaktive Neucoccin, sofern nur langsam genug zerschäumt wird, aus dem gebildeten Schaum wieder ablaufen, so daß wir eine Reinigung des roten Farbstoffes im Rückstand erzielen. Eine wesentliche Konzentrierung des oberflächeninaktiven Farbstoffes ist aber deshalb nicht möglich, weil das Neucoccin immer in einem bestimmten Verhältnis zur vorhandenen Wassermenge stehen wird. Es macht also einfach die Bewegung des Wassers mit. Wird schnell zerschäumt, so wird viel Wasser und viel Neucoccin mit überführt. Wird langsam zerschäumt, so hat das Wasser und mit ihm das Neucoccin Zeit abzufließen und sich im Rückstand anzusammeln.

Zusammenfassung.

1. Es werden neuere Apparaturen für die Zerschäumungsanalyse beschrieben.

2. An einem Farbstoffgemisch (Patentblau—Neucoccin) als Modellversuch für die folgenden praktisch wichtigen Untersuchungen über Zerschäumungsanalyse werden die wichtigsten Variablen wie Konzentration, Mischungsverhältnis usw. in ihrem Einfluß auf das Ergebnis studiert und die Begriffe Konzentrierung und Reinigung definiert.

(Eine weitere Mitteilung folgt.)

Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes.

Von Adolf Ackermann (Berlin-Lichterfelde).

(Eingegangen am 19. November 1939)

In früheren Jahren[1]) habe ich in dieser Zeitschrift über die mikroskopischen Formen berichtet, die beim Rosten von Eisen an der Luft entstehen. Ich habe auf den ungeheueren Formenreichtum dieser Bildungen insbesondere in Gegenwart von nitrosen Gasen und Dämpfen hingewiesen und eine große Anzahl dieser Formen mikrophotographisch und zeichnerisch dargestellt. Die fadenförmigen Gebilde haben insbesondere in meiner ersten Arbeit hinsichtlich ihrer Beweglichkeit und ihrer Entwicklung sowie ihrer Struktur eine eingehende Würdigung gefunden und in der zweiten Arbeit wurden eine Anzahl von Reaktionen angegeben, welche es wahrscheinlich erscheinen lassen, daß diese Formen aus organischer Substanz, insbesondere aus Eiweiß, bestehen. Leider hat sich bis heute trotz meiner vielfachen Bemühungen noch niemand gefunden, der meine genau angegebenen Versuche einer Nachprüfung unterzogen hätte.

Meine heutige Veröffentlichung bezweckt, meine früheren Beobachtungen zu ergänzen. Durch die inzwischen erfolgte Schöpfung des Elektronenmikroskops steht ein ganz neues Mittel zur Verfügung, welches der Rostforschung dienen kann. Das Forschungsinstitut der AEG. Berlin hat auf meine Anregung hin und nach meinen Angaben einige Elektronenbilder von Rost gemacht, die hier wiedergegeben sind. Der abgebildete Rost wurde in folgender Weise erzeugt. Ein gewöhnlicher Nagel wurde abgeschmirgelt, in Alkohol gewaschen, in der Bunsenflamme sterilisiert und über ein Reagenzglas mit kochendem destilliertem Wasser gehalten, so daß sich aus dem ausströmenden Dampf Wasser auf dem Nagel niederschlug. Nach 15 Minuten wurde mittels steriler Platinöse eine kleine Menge des nun bereits mit mikroskopischen Rostflöckchen durchsetzten Wassers auf die Objektträger gebracht und sofort darauf im Elektronenmikroskop aufgenommen. Resultat die Bilder 338 und 339. Zum Vergleich wurde der gleiche Nagel 15 Stunden in dem gleichen destillierten und sterilisierten Wasser belassen und auf gleiche Weise aufgenommen. Resultat die Bilder 340 und 345. Aus diesen Aufnahmen ist ein auffälliger Unterschied zwischen den Formen des 15minutigen und des 15stündigen Rostes zu erkennen. Bild 338 zeigt eine fadenförmige Ausscheidung von etwa 8 μ Länge und einer maximalen Stärke von 0,5—0,7 μ, jedoch scheint das ganze Gebilde aus einer größeren Anzahl von parallelen und sich überkreuzenden Einzelfäden zu bestehen, welche an den mit *a* und *b* bezeichneten Stellen eine Dicke von höchstens

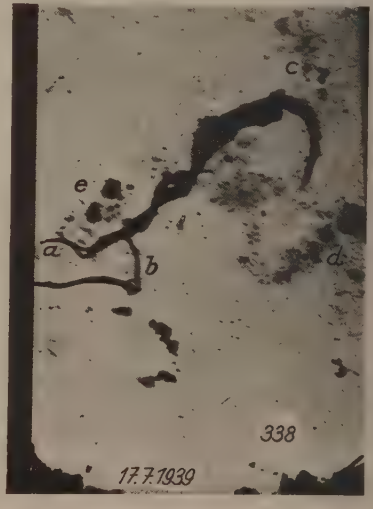


Fig. 1

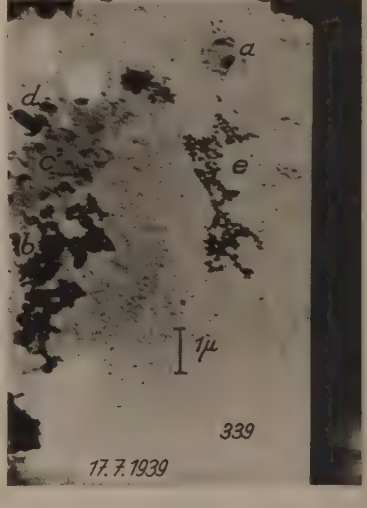


Fig. 2

[1]) Adolf Ackermann, Kolloid-Z. **28**, 270 (1921); **59**, 49 (1932).

0,1 μ besitzen. An diesen Stellen ist auch zu erkennen, daß diese Fäden aus hohlen Röhrchen bestehen müssen, da sie in der Mitte die Elektronen durchlassen, an den in Richtung der Elektronenstrahlen liegenden Seitenwand der Röhre sie dagegen absorbieren. Ich habe bereits in meiner ersten Arbeit von 1921 auf ähnliche röhrenförmige Fäden, die ich beim Rosten von Eisen in der Luft beobachtet habe, hingewiesen und sie dort nach ihren polariskopischen und sonstigen Eigenschaften eingehend beschrieben. Ob freilich die nun auch bei in lufthaltigem sterilem Wasser gefundenen Rostfäden die gleichen Eigenschaften besitzen, bedarf der Untersuchung. Neben dem fädigen Gebilde sind in Bild 338 noch bei *c*, *d*, *e* runde kokkenförmige Körperchen von etwa 0,1—0,2 μ zu sehen, die offenbar in einer Vielzahl beieinander liegen und sich z. T. gegenseitig überdecken. Kristalline Bildungen sind in Bild 338 nicht zu erkennen.

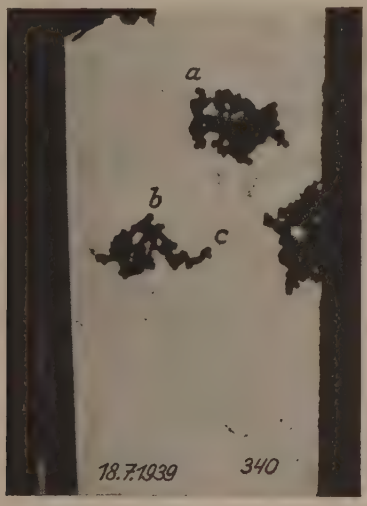


Fig. 3

Fig. 4

Bild 339 zeigt gleichfalls bei *a*, *b*, *c* runde kokkenförmige Körperchen von 0,1—0,3 μ, bei *d* ein längliches, an beiden Enden klar kugelig abgerundetes Stäbchen von 0,2 μ Dicke und 0,7 μ Länge. Bei *e* sitzen auf einem zusammenhängenden offenbar sehr feinen fädigen Gebilde sehr kleine Körperchen auf, die, soweit erkennbar, z.T. runde, z. T. eckige Gestalt besitzen. Klare kristalline Formen sind auch bei dieser Aufnahme nicht zu erkennen.

Die Bilder 340 und 345 erwecken im Gegensatz zu den Bildern 338 und 339 im ganzen den Eindruck von kristallinen Bildungen. Besonders klar ist dies im Bild 345 bei *a* zu erkennen, wo die scharfkantige Umrandung klar hervortritt. Allerdings zeigen auch diese Aufnahmen z. B. im Bild 340 bei *a*, *b*, *c* an den Enden der Kristallskelette ausgesprochen runde Umgrenzungslinien wie in den Bildern 338 und 339.

Die Deutung dieser morphologischen Unterschiede zwischen 15 minutigem und 15 stündigem Rost ist m. E. in der bereits in meiner Arbeit von 1932 angegebenen Richtung zu suchen. Dort ist in Tafel III, Bild 4, die Aufnahme von gewöhnlichem, in destilliertem sterilem Wasser entstandenem Rost wiedergegeben. An sehr vielen Stellen sind dort gleichfalls runde Körperchen zu erkennen, die aber nach der dort angewandten Vergrößerung etwa 1 μ Durchmesser haben, d. h. 5—10 mal so groß sind als die obigen. Worauf diese Größenunterschiede zurückzuführen sind, ist zunächst ungewiß. Möglicherweise ist bei dem 15 minutigen Rost die Zeit nicht ausreichend, um die Körperchen zu ihrer vollen Größe wachsen zu lassen, da es sich bei der Aufnahme von 1932 um Rost handelt, der sich in 1—2 Stunden, also in einer 4—8 mal so langen Zeit, entwickelt hatte als der 15 minutige Rost. Leider steht mir einstweilen ein Elektronenmikroskop zur weiteren Lösung dieser Fragen nicht mehr zur Verfügung. Es würden systematische Untersuchungen über die Rostformen bei älteren und jüngeren Präparaten notwendig sein, und außerdem müßten auch verschiedene Eisensorten und verschiedene Lösungen verwendet werden.

In meiner Arbeit von 1932 habe ich bereits darauf hingewiesen, daß es nur bei sehr jungem Rost gelingt, ihn mit Anilinfarben zu färben, und ich habe aus dieser Färbungsmöglichkeit in Verbindung mit anderen Eigenschaften den Schluß gezogen, daß es sich um organische Substanz handeln müsse, die sich in Form der dort „Rostzellen" genannten Körperchen ausscheidet. Die neuen Elektronenbilder bestätigen diese Auffassung und ergänzen sie dahin, daß bei jungem Rost neben den runden Rostzellen auch fadenförmige Gebilde entstehen. Die in dem weiteren Verlauf des Rostprozesses erfolgende Inkrustation dieser Gebilde mit Ferrihydrat stellt sich nach den neuen Aufnahmen als ein Kristallisationsprozeß dar, bei dem die Fäden und Kokken als Keimstellen für die Kristalle dienen. Die kristallinen Ausscheidungen, welche nach den Umgrenzungslinien Rhomboeder oder Würfel sein können, zeigen jedoch deutlich, daß es sich nicht um Ferrihydrat, das nur kolloid ausfallen könnte, sondern im Sinne der alten Kohlensäuretheorie des Eisenrostes nur um Ferrokarbonat handeln kann. Dieses durch die Kohlensäure der Luft zunächst entstehende Eisensalz kristallisiert an den Fäden und Kokken aus und hüllt diese nach kurzer Zeit völlig ein, so daß sie bei altem Rost nicht mehr feststellbar sind. Deshalb ist alter Rost nicht färbbar. Im weiteren Verlauf zerfällt das Ferrokarbonat unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser und Abgabe von Kohlensäure zu Ferrihydrat. Die Kohlensäure bewirkt dann weiter entsprechend der genannten Theorie, welche schon 1888 von englischen Forschern aufgestellt wurde[2]), ein erneutes Inlösunggehen des Eisens.

Die aufgezeigten Fäden und Kokken mit durchschnittlich unter 0,5 μ liegender Dicke können im gewöhnlichen Lichtmikroskop bei weißem Licht kaum sichtbar gemacht werden. Bei kurzwelligem monochromatischem blauem Licht können zwar photographische Aufnahmen gerade noch gelingen, jedoch sind wegen der geringen Lichtstärke visuelle Beobachtungen und insbesondere Färbungsbeobachtungen nicht möglich. Es ist dies wahrscheinlich mit ein Grund, weshalb auch bei sehr jungem Rost eine Färbung einzelner Fäden oder Kokken nicht feststellbar ist, während durch den in meiner Arbeit von 1932 angegebenen Kunstgriff der Zerquetschung und Zerstreichung der Fäden und Kokken die Färbung der nun in breitem Strich ausgestrichenen Masse sichtbar gemacht werden kann.

Zusammenfassung.

Elektronenbilder von 15minutigem und 15-stündigem Rost zeigen charakteristische Unterschiede, welche meine früheren Beobachtungen bestätigen und ergänzen. Die große biologische Frage, ob der Zusammenhang zwischen der organischen und der unorganischen Welt beim Eisenrost vorliegt, wird damit eindringlichst erneut gestellt.

[2]) Moody, A. Crum Brown, J. Iron and Steel Inst. **1888**, 129; G. Calvert, Manchester Lit. Phil. Mem. 5 London **89** (2), 1548 (1905); W. R. Dunstan, Proc. Chem. Soc. London **19**, 150 (1903).

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).

Das Gelwasser in reinen Salzkristallsystemen und deren hydrolytische Spaltung beim Erhitzen.

Von N. Kolarow (Sofia, Bulgarien).[1]) (Eingegangen am 9. Oktober 1939)

In den letzten Jahren konnte D. Balarew[2]) beweisen, daß sich das Wasser in manchen verunreinigten Makrokristallen und Skeletten wie typisches Gelwasser verhält. In diesem Zusammenhange war es von Interesse festzustellen, ob die reinen Salzkristallsysteme bivariant bewässert bzw. entwässert werden können und wie sich der Gehalt und das Verhalten des Gelwassers bzw. der Grad der allgemeinen hydrolytischen Spaltung beim Erhitzen und beim Zerreiben derselben Systeme ändern.

Aus den NaCl- und KCl-Kristallsystemen, die vor 3 Jahren 10- bzw. 8mal in üblicher Weise umkristallisiert und nicht besonders getrocknet waren, wurden je 2 Proben entnommen, von welchen die eine 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur und Feuchtigkeit an der Luft steht, nachher auf 45° erhitzt und schließlich einen Tag bis auf 90° erhitzt wurde. Die zweite Probe wurde in einer kleinen Flasche aus Jenaer Glas mit eingeschliffenem Stopfen 45 Tage lang auf 80° ge-

[1]) Deutsch bearbeitet von H. Kauffmann (Leipzig).

[2]) D. Balarew, Kolloid-Z. **83**, 319 (1938) und Der disperse Bau der festen Systeme. Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme (Dresden und Leipzig 1939).

halten — bis zum völligen Verschwinden des an den inneren Wänden der Flasche kondensierten Wassers durch den Schliff — und danach noch einen Tag auf 90° erhitzt.

Bei der letzten Probe von NaCl und KCl backte die Kristallmasse stark zusammen, und es trat eine Volumverminderung bis auf den fünften bis sechsten Teil des ursprünglichen Volumens ein. Dies deutet auf weiteres Altern des Kristallsystems unter den gegebenen Bedingungen der langsamen Entfernung des Wassers durch den Schliff der Flasche.

Die erste Probe NaCl bzw. KCl wird im folgenden als „frisches" und die zweite Probe als „gealtertes" Kristallsystem bezeichnet werden.

I. Aus den so erhaltenen Ausgangsproben wurden einzelne kleine Proben — ca. 6 g (zweimal je 3 g) — im Achatmörser im Laufe von $^1/_{60}$, $^1/_3$ und 3 Stunden zerrieben. Von diesen wurde für jede gewählte Temperatur, nämlich 150° bzw. 230° bzw. 400° ungefähr je 1 g Substanz entnommen. Das Erhitzen wurde stets bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, die sich meistens im Laufe von 4 Tagen einstellte.

Die erhaltenen Ergebnisse, nämlich der Zusammenhang zwischen der Gewichtsverminderung und der Temperatur, auf die das zerriebene Salz erhitzt wurde, sind graphisch dargestellt in Fig. 1 und 2. Daraus geht folgendes hervor: 1. daß der Wasserverlust bzw. Gewichtsverlust bei den „frischen" — bei allen drei Verreibungszeiten (Kurve *a* $^1/_{60}$ Std., *b* $^1/_3$ Std. und *c* 3 Std.) — viel größer ist als der Wasserverlust bei den „gealterten" Kristallsystemen, und 2., daß der Wasserverlust bzw. Gewichtsverlust bei den „frischen" — wie bei den „gealterten" — Kristallsystemen mit dem Grad des Zerreibens abnimmt, dagegen mit steigender Temperatur wächst.

II. Nach der Feststellung, daß ein gegebenes Pulver, das bei gegebener Temperatur erhitzt wurde, sein Gewicht nicht mehr verändert, wurde es nach der van Bemmelen'schen Methode nacheinander bei Zimmertemperatur bewässert bzw. entwässert (in Exsikkatoren), indem die KCl-Pulver über 25 Proz. H_2SO_4 und wasserfreiem $CaCl_2$ und das NaCl über 37 Proz. H_2SO_4 und wasserfreiem $CaCl_2$ aufbewahrt wurden. Die erhitzten Pulver von NaCl wurden nicht über 25 Proz. H_2SO_4 gebracht, weil sie dabei zerflossen.

Die Ergebnisse der so ausgeführten Versuche sind graphisch in den Fig. 3, 4, 5 und 6 dargestellt. Mit römischen Ziffern ist die Reihenfolge der Kurven — Bewässern und Entwässern — bezeichnet, so wie diese bei den Versuchen nacheinander erhalten wurden. Auf der Abszisse ist der Wasser-

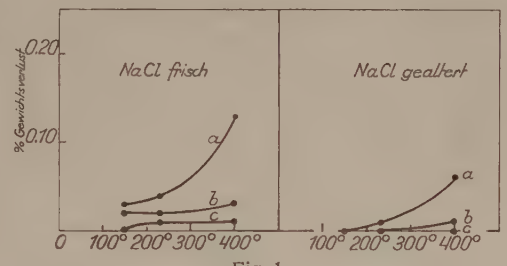


Fig. 1

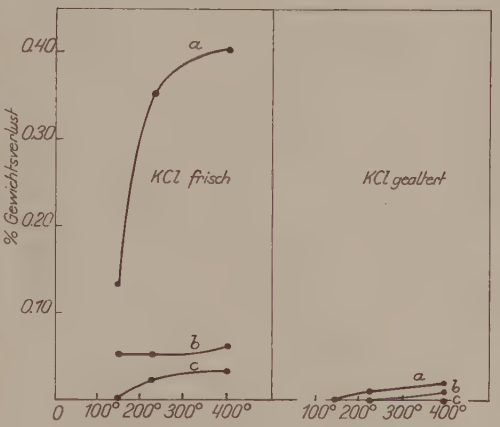


Fig. 2

gehalt in Prozenten aufgetragen, bezogen auf das Salz, welches am trockensten ist. Auf der Ordinate ist der Wasserdampfdruck aufgetragen. Dieser wurde über dem wasserfreien $CaCl_2$ und den ursprünglichen Salzen, die vorher auf 150° bzw. 230° bzw. 400° erhitzt wurden, nur bedingt als Null angenommen, obgleich ein kleiner Unterschied zwischen dem Wasserdampfdruck über dem wasserfreien $CaCl_2$ und dem erhitzten Salze besteht.

Die Diagramme 1, 2, 3 in den Fig. 3 und 4 beziehen sich auf die Pulver, welche auf 150° erhitzt wurden, die Nummern 4, 5, 6 gelten für Proben bei 230° und 7, 8, 9 für solche, die auf 400° gehalten wurden. Die Pulver der Diagramme 1, 4, 7 sind $^1/_{60}$ Std., 2, 5, 8 $^1/_3$ Std. und 3, 6, 9 3 Std. lang zerrieben worden. Das Pulver von Diagramm 1 der Fig. 5 wurde $^1/_{60}$ Std. lang zerrieben und auf 150° erhitzt. Das Verhalten aller übrigen verschieden lange zerriebenen und auf verschiedene Temperaturen erhitzten Pulver von „gealtertem NaCl" sind in Diagramm 2 dargestellt. Die Proben in den Diagrammen 1 und 2 der Fig. 6 sind $^1/_{60}$ Stunde zerrieben, 1 wurde auf 150° und 2 auf 230°

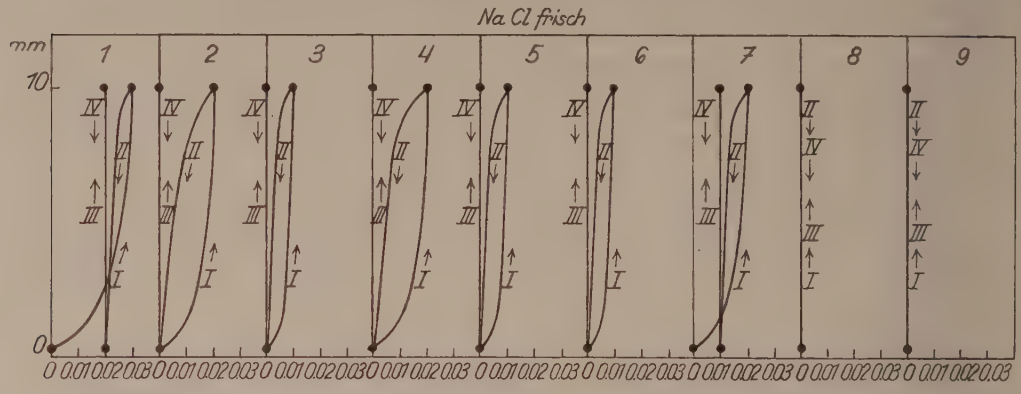


Fig. 3

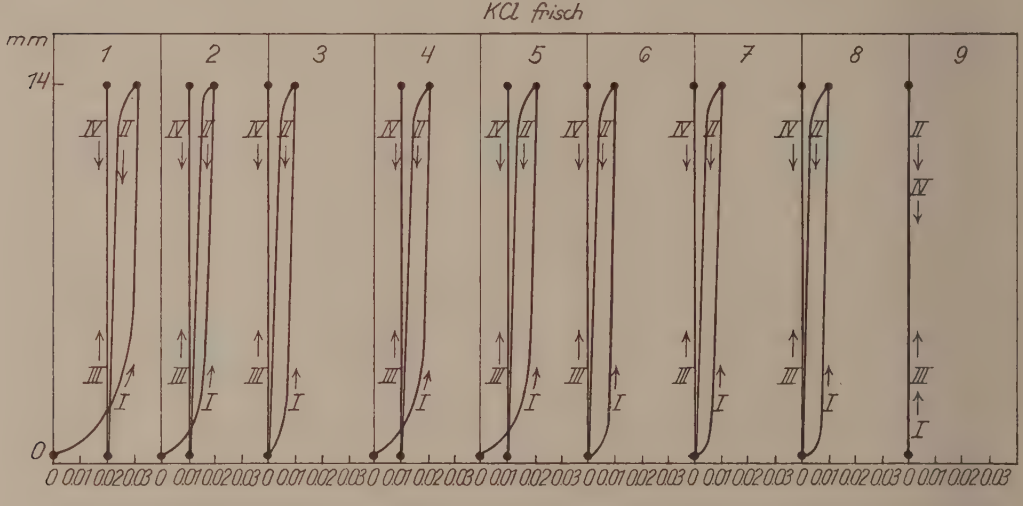


Fig. 4

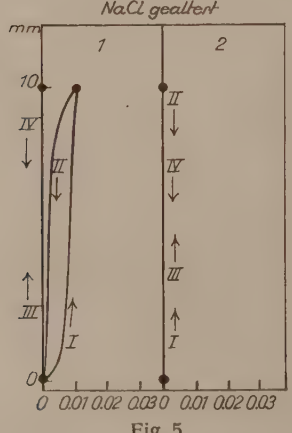


Fig. 5

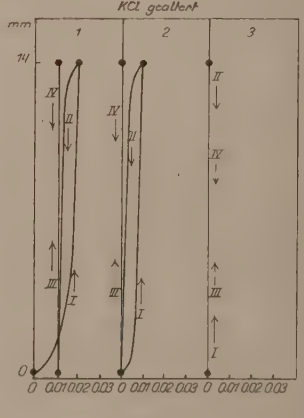


Fig. 6

erhitzt. Das Verhalten aller anderen Proben von „gealtertem KCl" sind im Diagramm 3 wiedergegeben. Bei der Darstellung der Kurven in den Fig. 3, 4, 5 und 6 ist einmal die Wirkung des Alterns des Kristallsystems auf den Gang der Kurven beachtenswert und weiterhin, daß zu Anfang jedes wasserärmere Präparat schneller Wasser aufnimmt bzw. das reichere Wasser abgibt.

Aus dem Vergleich der erhaltenen Kurven ist zu ersehen: 1. daß die Bewässerung bzw. Entwässerung der reinen Kristallsysteme von NaCl und KCl bivariant verläuft; 2. daß die zerriebenen Kristalle (NaCl und KCl) im Laufe der Versuche merklich altern, bis sie einen Zustand erreichen, wo sie praktisch keine merklichen Mengen von bivariant gebundenem Wasser enthalten; 3. daß der Gehalt an bivariant gebundenem Wasser bei den „gealterten" viel kleiner ist als derjenige bei den „frischen" Kristallsystemen; 4. daß, je länger das Zerreiben des Kristallpulvers dauert, der Gehalt an bivariant gebundenem Wasser desto geringer ist, und 5. daß, je höher ein Pulver von bestimmter Zerreibungsdauer erhitzt wird, der Gehalt an bivariant gebundenem Wasser um so geringer ist.

Die Vermutung, daß die bivariante Bewässerung bzw. Entwässerung ausschließlich mit einer äußeren Adsorption bzw. Desorption in Zusammenhang stehen könnte, die bis zu einem gewissen Grade tatsächlich auftreten, wird durch die Beobachtung hinfällig, daß die aufgenommene bzw. abgeschiedene Wassermenge aus den erhitzten und $^1/_{60}$ bzw. $^1/_3$ bzw. 3 Stunden zerriebenen Pulvern in direkter Beziehung zur Größe der äußeren Oberfläche stehen sollte.

Die erhaltenen Resultate zeigten aber das Gegenteil.

III. Es war zu erwarten, daß je langsamer ein Kristallpulver von gegebener Verreibdauer auf eine hohe Temperatur — z. B. 400° — erhitzt wird, desto mehr Wasser aus ihm abgeschieden wird, und umso weniger bivariant gebundenes Wasser wird darin bleiben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen, die nur mit „frischem NaCl" vorgenommen wurden, sind graphisch in den Fig. 7 und 8 dargestellt. Die mit der Ziffer 2 bezeichnete Kurve in Fig. 7 und die Diagramme in Fig. 8 gelten für schnell bzw. direkt auf 400° erhitzte Pulver und die mit Ziffer 1 bezeichneten in den beiden Figuren stellen die Werte dar, die für langsam bzw. nacheinander auf 150° bzw. 230° bzw. 315° bzw. 400° erhitzte Pulver erhalten worden sind. Es wurden alle bis zur Gewichtskonstanz im Laufe von 4 Tagen gebracht. Ein Vergleich der Kurven aus den Fig. 7

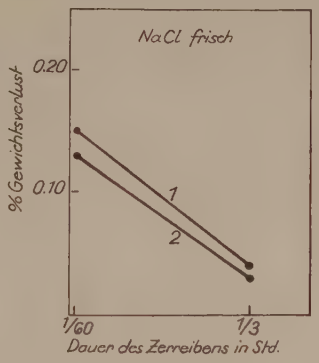


Fig. 7

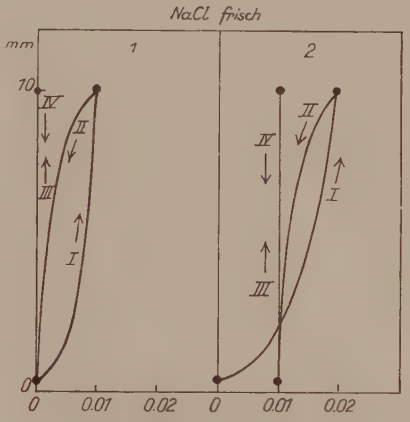


Fig. 8

und 8 zeigt, daß die weiter oben von vornherein gemachte Voraussetzung vollkommen zutrifft.

Diese Ergebnisse erklären sich vom Standpunkte des dispersen Baus der Realkristallsysteme mit der Verringerung der inneren Oberflächen im Verwachsungskonglomerat. Die „gealterten" Kristallsysteme stellen Verwachsungskonglomerate dar, in welchen die Elementarkriställchen gewachsen und beziehungsweise besser zueinander orientiert sind, die Kapillaren enger geworden und die verletzten Elementarkriställchen wieder hergestellt worden sind.

Es ist klar, daß der gesamte Wassergehalt dabei stark verringert wird, wegen der allgemeinen Verringerung der inneren Volumina der Kapillaren und der Vakuolen.

Beim Zerreiben eines Realkristallsystems vollzieht sich in ihm ein Zerreißen der festen Bindungen und ein Zerbrechen der Elementarkriställ-

chen. Infolgedessen verringern sich die inneren Oberflächen und die äußeren Oberflächen wachsen.

IV. Bei denselben Pulvern wurde weiterhin auch die hydrolytische Spaltung beim entsprechenden Erhitzen untersucht. Daß ein Kristallsystem beim Erhitzen an der Luft wie auch im Vakuum eine hydrolytische Spaltung erleidet, hat schon Balarew[3]) gezeigt.

Es wurden kolorimetrische Untersuchungen mit dem Indikator Methylrot vorgenommen. Titriert wurde mit 0,0001 n HCl.

Die Versuche ergaben: 1. daß die erhitzten, verschieden lange zerriebenen „frischen" Kristallpulver bei allen drei Temperaturen des Erhitzens eine stärkere hydrolytische Spaltung bzw. innere Hydrolyse zeigen als die der „gealterten" Kristallsysteme; 2. daß die hydrolytische Spaltung bzw. die innere Hydrolyse bei den „frischen" wie bei den „gealterten" Kristallsystemen mit der Erhöhung der Temperatur des Erhitzens zunimmt; und 3. daß das langsamer auf 400° erhitzte Kristallpulver eine geringere hydrolytische Spaltung bzw. innere Hydrolyse gegenüber den schnell erhitzten Pulvern aufweist.

V. Um festzustellen, ob ein Zusammenhang zwischen der allgemeinen hydrolytischen Spaltung und dem Verreibungsgrad des Kristallpulvers besteht und wie stark er ist, wurden in dieser Richtung Versuche angestellt.

Zu diesem Zwecke wurden nur zwei Pulver von NaCl zerrieben (Th. Schuchardt pro analyse, nur einmal umkristallisiert und 24 Std. getrocknet bei 80°), und zwar $^1/_{60}$ Std. bzw. 3 Std. Sie wurden dann während 15 Tagen auf 400° erhitzt.

Die genaueren kolorimetrischen Untersuchungen zeigten: 1. daß der obenerwähnte Zusammenhang tatsächlich existiert, d. h. ein Teil der allgemeinen hydrolytischen Spaltung wird durch die äußere Hydrolyse bestimmt, und 2. daß diese schwach ist, was wahrscheinlich in Zusammenhang steht mit der leichteren Abscheidung des äußerlich adsorbierten Wassers beim Erhitzen gegenüber dem innerlich adsorbierten Wasser.

VI. In Zusammenhang mit den obigen Resultaten wurden auch folgende Versuche gemacht. Aus dem Ausgangssalze NaCl (Th. Schuchardt pro analyse, nur einmal umkristallisiert und 24 Std. getrocknet bei 80°) wurden einerseits zwei Proben entnommen, welche sich nur in der Dauer des Erhitzens unterschieden (12 Std. bzw. 48 Std. bei 400°) und anderseits noch vier Proben, welche sich außer in der Erhitzungsdauer (12 bzw. 24 bzw. 36 bzw. 48 Std. bei 400°) auch dadurch unterschieden, daß jedes folgende Pulver 12 Std. an feuchter, für eine Temperatur von 50° beinahe wasserdampfgesättigter Luft gelegen hatte.

Die damit durchgeführten kolorimetrischen Beobachtungen zeigten, daß die hydrolytische Spaltung bei den letzten vier Proben weitergegangen ist, was darauf deutet, daß die größere Wassermenge und hauptsächlich die Menge des innerlich adsorbierten Wassers eine größere allgemeine hydrolytische Spaltung bewirkt.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß die reinen Salzkristallsysteme — speziell NaCl und KCl — bivariant gebundenes Wasser enthalten, gleich den verunreinigten (D. Balarew) und den typischen Gelsystemen (van Bemmelen). Weiterhin wurde ihre Veränderlichkeit mit Alter, Grad des Zerreibens und Temperatur der Erhitzung untersucht.

Außerdem wurde beobachtet, wie sich die innere und äußere Hydrolyse in Zusammenhang mit Alter, Grad des Zerreibens und der Erhitzungstemperatur der reinen Kristallsysteme ändern.

An Hand dieser Untersuchungen wurde noch einmal gezeigt, daß auch die reinen Salzkristallsysteme — Makrokristalle — allgemein genommen Gelstruktur besitzen (D. Balarew).

* * *

Es sei mir noch gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Balarew für seine wertvollen Anleitungen bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit zu danken.

[3]) D. Balarew, Z. anorg. allg. Chem. **158**, 103 (1926); Jber. Univ. Sofia, Phys.-math. Fak. **30** II, 158 (1933/34).

Aus dem Pflanzenphysiologischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

Analyse der Formdoppelbrechungskurven.

Von A. Frey-Wyssling (Zürich). (Eingegangen am 6. November 1939)

Die Formdoppelbrechungskurven der Wiener'schen Mischkörpertheorie sind Hyperbeln. Gewöhnlich werden diese mit einer zur Ordinate des Koordinatensystems parallelen Symmetrieachse dargestellt (Ambronn und Frey, Schmidt, Schmitt). Baas Becking und Galliher (1931) zeigen jedoch, daß die Hyperbelachse schief zur Ordinatenachse verläuft, und zwar bei Stäbchenmischkörpern nach rechts geneigt und bei Schichtenmischkörpern nach links geneigt. Sie schließen hieraus, daß man aus der Neigung der Symmetrieachse der Formdoppelbrechungskurven auf die Stäbchen- oder Schichtennatur submikroskopischer Strukturen schließen könne. Tatsächlich verlaufen die meisten empirischen Formdoppelbrechungskurven schief, aber häufig stimmt die Neigung der experimentell gefundenen Hyperbelachse nicht mit der theoretisch geforderten überein. Die Formdoppelbrechungskurven des Stäbchenmischkörpers Zelloidin sind z. B. nach den Messungen von Ambronn (1919) nach rechts (Fig. 1) geneigt, diejenigen des Stäbchenkörpers Hydratzellulose dagegen nach den Messungen von Platzek (1939) nach links, wie in Fig. 2. Der Zahnschmelz liefert nach Harders-Steinhäuser (1938) nach rechts geneigte Kurven, was seiner Stäbchennatur entsprechen würde, während der Muskel, ebenfalls ein ausgesprochener Stäbchenmischkörper, nach den Messungen von Noll und Weber (1934) links geneigte Kurven liefert. Es soll daher im folgenden untersucht werden, inwieweit die Neigung der Formdoppelbrechungskurven Schlüsse über den Aufbau der Untersuchungsobjekte zuläßt.

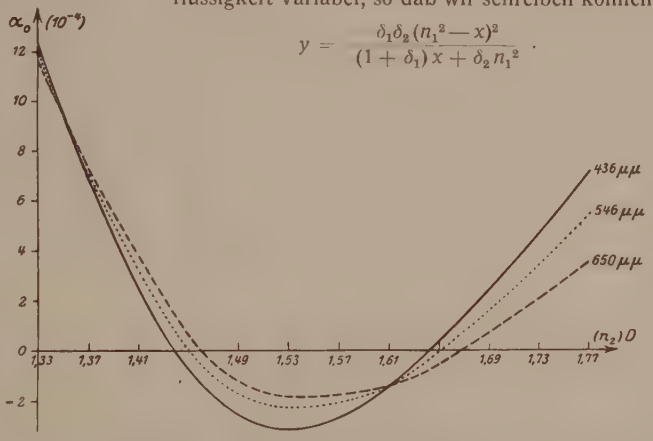


Fig. 1. Stäbchendoppelbrechungskurven des gedehnten Zelloidins nach Ambronn (1919). Ordinate: $(n_a - n_0) \cdot 10^4$. Abszisse: n_2. Affine Transformation 200:1. ——— blaues Licht, ... grünes Licht, — — — — — rotes Licht.

wobei n_a und n_0 die Brechungsindizes des Mischkörpers, n_1 den konstanten Brechungsindex der Stäbe des Mischkörpers und n_2 den veränderlichen Brechungsindex der Durchtränkungsflüssigkeit bedeuten. δ_1 und δ_2 sind die relativen Volumanteile der beiden Mischkörperbestandteile, so daß $\delta_1 + \delta_2 = 1$. In dieser Formel sind das Maß für die Mischkörperdoppelbrechung $n_a^2 - n_0^2$ und das Brechungsindexquadrat n_2^2 der Imbibitionsflüssigkeit variabel, so daß wir schreiben können:

$$y = \frac{\delta_1 \delta_2 (n_1^2 - x)^2}{(1 + \delta_1) x + \delta_2 n_1^2}.$$

1. Theoretische Formdoppelbrechungskurven.

a) Stäbchenmischkörper.

Die Wiener'sche Stäbchendoppelbrechungsformel lautet

$$n_a^2 - n_0^2 = \frac{\delta_1 \delta_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{(1 + \delta_1) n_2^2 + \delta_2 n_1^2},$$

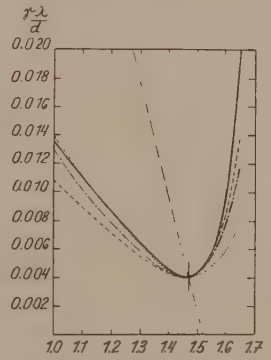


Fig. 2. Formdoppelbrechungskurven der Zellwand einer Corallina-Alge nach Baas, Becking und Galliher (1931). Ordinate: $n_a - n_0$. Abszisse: n_2. Affine Transformation 50:1. ——————— weißes Licht. — — — — — — blaues Licht. — . — . — . — grünes Licht. ..... rotes Licht.

Führt man die Division aus, erhält man:

$$y = \frac{\delta_1\delta_2}{(1+\delta_1)}\,x - \frac{\delta_1\delta_2(3+\delta_1)}{(1+\delta_1)^2}\cdot n_1^2 + \frac{4\,\delta_1\delta_2}{(1+\delta_1)^3}\cdot n_1^4 \cdot \frac{1}{x + \frac{\delta_2}{(1+\delta_1)}\,n_1^2}. \qquad (I)$$

Baas Becking und Galliher finden eine ähnliche Formel, deren direkte Anwendung jedoch durch mehrere störende Druckfehler verunmöglicht ist. Wie sie angeben, entspricht diese Formel einer Hyperbel von der allgemeinen Form

$$y = +ax - b + \frac{c}{x+d}.$$

Das dritte Glied der rechten Seite der Gleichung verrät eine Verwandtschaft zu den bekannten Hyperbeln $y = c/x$ mit den Koordinatenachsen als Asymptoten. In der Tat lautet die eine Asymptote unserer Hyperbel $x = -d$. Die andere Asymptote verläuft jedoch nicht achsenparallel, sondern sie ist geneigt, entprechend der Formel $y = +ax - b$. Die Konstanten a, b, c und d können aus Formel (I) entnommen werden. Der Mittelpunkt 0 der Hyperbel liegt im linken unteren Quadranten, und der Neigungswinkel ϑ ihrer Symmetrieachse beträgt $\vartheta = 90 - \alpha$ (siehe Fig. 3). Es gilt:

$$\mathrm{tg}\,\alpha = a = \frac{\delta_1\delta_2}{1+\delta_1}.$$

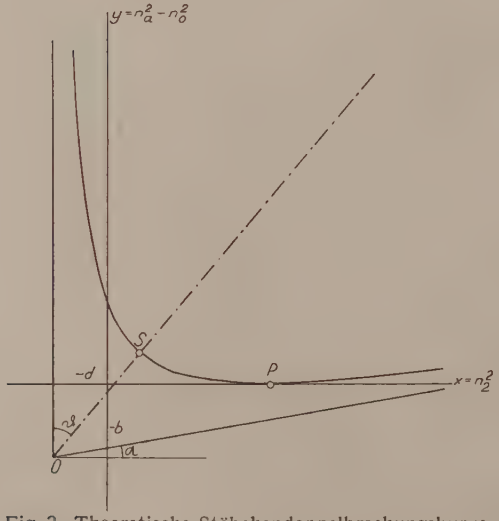


Fig. 3. Theoretische Stäbchendoppelbrechungskurve, Hyperbelachse nach rechts geneigt. Ordinate: $n_a^2 - n_0^2$ Abszisse: n_2^2. Keine affine Transformation. O Mittelpunkt der Hyperbel, S Scheitel, P Punkt $n_1^2 = n_2^2$. ϑ Neigungswinkel der Hyperbelachse; a, b, d Erklärung im Text.

Der Neigungswinkel ϑ der Formdoppelbrechungshyperbel ist somit ausschließlich vom Verhältnis der beiden Mischkörperbestandteile abhängig. Für δ_1 oder $\delta_2 = 0$ wird $\mathrm{tg}\,\alpha = 0$, und der Neigungswinkel ϑ beträgt 45°. Man hat also für Mischkörper mit $\delta_1 = 1$ und $\delta_1 \sim 0$, d. h. prozentual sehr kleinem oder sehr großem Hohlraumsystem, Formdoppelbrechungskurven mit 45° Neigungswinkel zu erwarten! Dieses Ergebnis ist überraschend, da ja die experimentellen Kurven nur sehr wenig gegen die y-Achse geneigt sind. Es verändert sich an dieser Tatsache auch nicht viel, wenn man δ_1 beliebig variieren läßt. Die Funktion $\frac{\delta_1\delta_2}{1+\delta_1}$ besitzt ein Maximum bei $\delta_1 = \sqrt{2} - 1 = 0{,}4142$, woraus sich jedoch immer noch ein Neigungswinkel ϑ von 40° 07′ ergibt. Man kommt also zum unerwarteten Resultat, daß die Symmetrieachsen aller Stäbchendoppelbrechungskurven theoretisch 40° bis 45° gegen die y-Achse des Koordinatensystems geneigt sein müssen!

In Fig. 4 ist eine Schar solcher Hyperbeln für $\delta_1 = 0{,}9$, 0,7, 0,5, 0,3 und 0,1 konstruiert für den Fall, daß $n_1 = 1{,}54$. Da die beiden Asymptoten und ein Punkt der Hyperbel gegeben sind, ist die Konstruierung dieser Kurven mit Hilfe der bekannten Hyperbelkonstruktion sehr einfach. Der gegebene Punkt P befindet sich bei $x = n_1^2 = 2{,}37$ auf der x-Achse; diese bildet im Punkte P eine Tangente an die Kurve. Die Asymptote $x = -d$ wandert von $x = 0$ bis $x = -n_1^2$, wenn man δ_1 von 1 bis 0 schwinden läßt. Der b-Abschnitt der Asymptote $y = +ax - b$ wächst dagegen von 0 bis zu einem Extremum im negativen Gebiet und sinkt dann wieder auf 0 ab; gleichzeitig wächst der Neigungswinkel α von 0° bis zum Maximum von 9° 45′ beim oben angegebenen Werte von $\delta_1 = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414$. Das Extremum der Funktion $b = \frac{\delta_1\delta_2(3+\delta_1)}{(1+\delta_1)^2}\cdot n_1^2$ findet sich bei $\delta_1 = 0{,}365$. Der Mittelpunkt 0 der Hyperbeln wandert vom Nullpunkt des Koordinatensystems auf einer Sinuskurve (gestrichelte Linie in Fig. 4) bis $x = -n_1^2$. In Tabelle I sind die Werte von $-d$, $-b$, dem Asymptotenneigungswinkel α und dem gesuchten Hyperbelachsen-Neigungswinkel ϑ zusammengestellt.

b) Schichtenmischkörper.

Die Wiener'sche Formel für die Anisotropie des Schichtenmischkörpers lautet:

$$n_a^2 - n_0^2 = -\frac{\delta_1\delta_2(n_1^2 - n_2^2)^2}{\delta_1 n_2^2 + \delta_2 n_1^2}$$

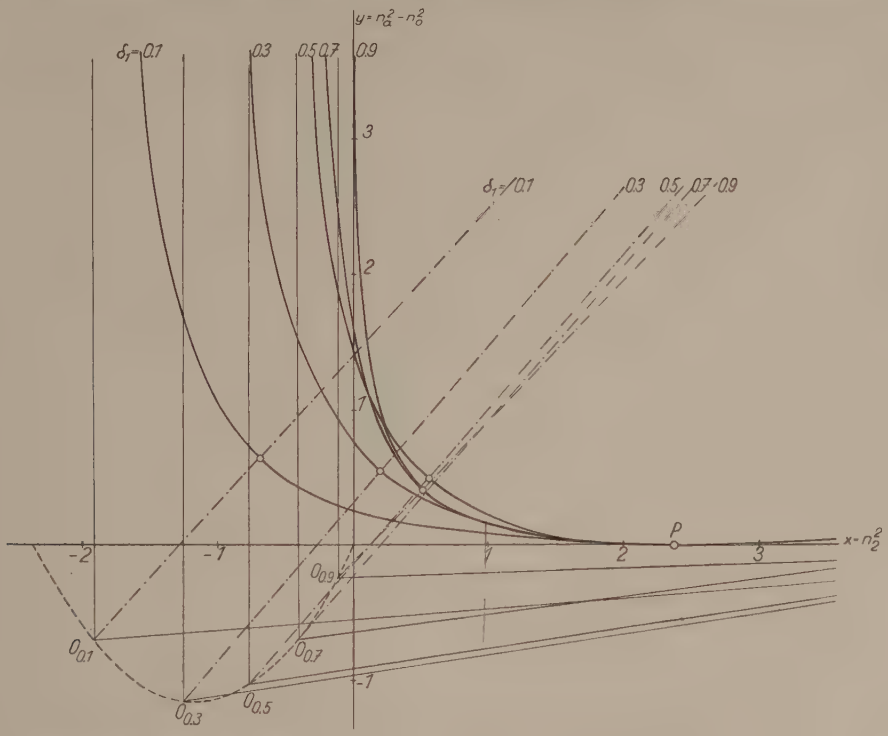


Fig. 4. Hyperbelschar des Stäbchenmischkörners $n_1 = 1{,}54$, wenn δ_1 von 1 bis 0 sinkt. Der Hyperbelmittelpunkt O beschreibt eine Sinuskurve — — — —.

Tabelle I. Variation der Stäbchenmischkörperhyperbel in Funktion von δ_1.

δ_1	$-d = -\frac{(1-\delta_1)}{(1+\delta_1)} n_1^2$	$-b = -\frac{\delta_1\delta_2(3+\delta_1)}{(1+\delta_1)^2} n_1^2$	$\alpha = \text{arc tg}\frac{\delta_1\delta_2}{(1+\delta_1)}$	$\vartheta = \frac{90^0-\alpha}{2}$
1,0	0,000	0,000	0°	45°
0,9	0,053 n_1^2	0,097 n_1^2	2° 02′	43° 59′
0,8	0,111 n_1^2	0,188 n_1^2	5° 04′	42° 28′
0,7	0,177 n_1^2	0,268 n_1^2	7° 02′	41° 29′
0,6	0,250 n_1^2	0,337 n_1^2	8° 32′	40° 44′
0,5	0,333 n_1^2	0,388 n_1^2	9° 28′	40° 16′
0,4	0,428 n_1^2	0,416 n_1^2	9° 44′	40° 08′
0,3	0,538 n_1^2	0,410 n_1^2	9° 10′	40° 25′
0,2	0,667 n_1^2	0,355 n_1^2	7° 36′	41° 12′
0,1	0,818 n_1^2	0,230 n_1^2	4° 40′	42° 40′
0,0	1,000 n_1^2	0,000	0°	45°

oder

$$y = -\frac{\delta_1\delta_2(n_1^2 - x)^2}{\delta_1 x + \delta_2 n_1^2}.$$

Führt man die Division aus, erhält man:

$$y = -\frac{\delta_1\delta_2}{\delta_1}x + \frac{\delta_1\delta_2(1+\delta_1)}{\delta_1^2}n_1^2 - \frac{\delta_1\delta_2}{\delta_1^3}\cdot n_1^4 \cdot \frac{1}{x + \frac{\delta_2}{\delta_1}n_1^2}. \qquad \text{(II)}$$

In dieser Gleichung können noch einige Kürzungen vorgenommen werden; die Analogie mit Formel (I) kommt in dieser Form jedoch besser zum Ausdruck. Sie entspricht einer Hyperbel:

$$y = -ax + b - \frac{c}{x+d}.$$

Die eine Asymptote lautet wiederum wie beim Stäbchenmischkörper $x = -d$, die andere dagegen $y = -ax + b$, d. h. ihr Richtungskoeffizient ist negativ, und die Hyperbel somit nach links geneigt und nach unten geöffnet (Fig. 5).

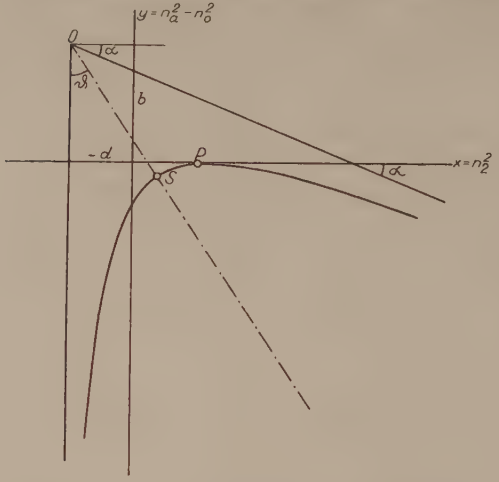


Fig. 5. Theoretische Schichtendoppelbrechungskurve, Hyperbelachse nach links geneigt. Bezeichnung wie in Fig. 3.

In Fig. 6 ist die Hyperbelschar konstruiert, die bei $n_1 = 1{,}54$ entsteht, wenn man δ_1 von 1 bis 0 variieren läßt. Die Asymptote $x = -d$ wandert dabei von 0 bis $-\infty$, und der Abschnitt b auf der y-Achse wächst von 0 bis $+\infty$, während der Mittelpunkt der Hyperbeln auf einer Tangenskurve ebenfalls ins Unendliche wandert. Der Asymptotenneigungswinkel α sinkt von -45^0 auf 0^0 ab, so daß der Neigungswinkel der Hyperbelachse $\vartheta = -\frac{90-\alpha}{2}$ von $-22^1/_2{}^0$ auf -45^0 steigt. Während also beim Stäbchenmischkörper die Symmetrieachse der Hyperbeln in ihrer Neigung nur zwischen 45^0 und 40^0 schwankt, liegt hier eine größere Variationsbreite vor. Aber auch hier ist die Neigung selbst im günstigsten Falle ($\vartheta = -22^1/_2{}^0$) so auffällig, daß sie sich experimentell unbedingt äußern sollte.

2. Experimentelle Formdoppelbrechungskurven.

Wenn man Fig. 4 und 6 mit den experimentellen Formdoppelbrechungskurven (z. B. Fig. 1 und 2) vergleicht, findet man keine Übereinstimmung, denn die gefundenen Kurven erscheinen viel zu wenig geneigt. Dies rührt davon her, daß man die experimentellen Werte in ein anderes Koordinatensystem einträgt, als es die Theorie verlangt.

Erstens trägt man als y statt $n_a^2 - n_0^2$ die gemessene Doppelbrechung $n_a - n_0$ auf, und als x den variablen Brechungsindex n_2 statt n_2^2; die Wiener'sche Theorie bezieht sich aber durchwegs auf die Indexquadrate, da sie auf Grund der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = n^2$ abgeleitet worden ist. Nun macht aber im experimentellen Gebiete von $n_2 = 1$ bis 2 dieser Fehler wider Erwarten nicht viel aus. In Fig. 7 ist die Stäbchendoppelbrechungskurve

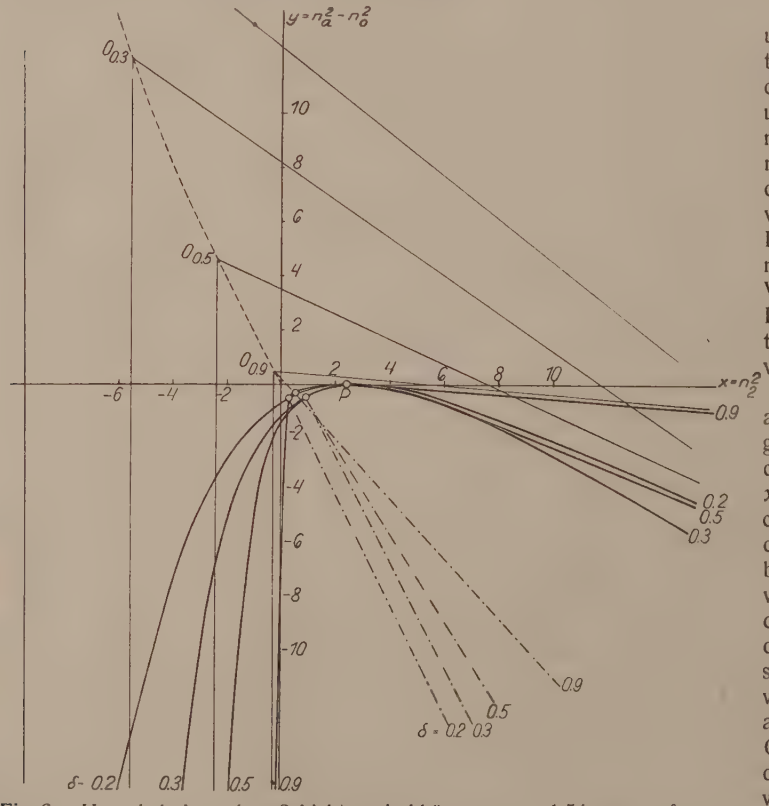


Fig. 6. Hyperbelschar des Schichtenmischkörpers $n_1 = 1{,}54$, wenn δ_1 von $1 \rightarrow 0$ sinkt. Der Hyperbelmittelpunkt wandert auf einer Tangenskurve — — — ins ∞.

Tabelle II. Variation der Schichtenmischkörperhyperbeln in $f(\delta_1)$.

δ_1	$-d = -\frac{(1-\delta_1)}{\delta_1} n_1^2$	$b = \frac{(1-\delta_1^2)}{\delta_1} n_1^2$	$\alpha = \text{arc tg}(-\delta_2)$	$\vartheta = -\frac{90-\alpha}{2}$
1,0	$-0{,}00$	0,00	0°	— 45°
0,9	$-0{,}11\ n_1^2$	$0{,}21\ n_1^2$	— 5° 02′	— 42° 29′
0,8	$-0{,}25\ n_1^2$	$0{,}45\ n_1^2$	— 11° 20′	— 39° 20′
0,7	$-0{,}43\ n_1^2$	$0{,}73\ n_1^2$	— 16° 42′	— 36° 51′
0,6	$-0{,}67\ n_1^2$	$1{,}07\ n_1^2$	— 21° 50′	— 34° 55′
0,5	$-1{,}00\ n_1^2$	$1{,}50\ n_1^2$	— 26° 34′	— 31° 43′
0,4	$-1{,}50\ n_1^2$	$2{,}10\ n_1^2$	— 30° 58′	— 29° 31′
0,3	$-2{,}33\ n_1^2$	$3{,}03\ n_1^2$	— 35° 00′	— 27° 30′
0,2	$-4{,}00\ n_1^2$	$4{,}80\ n_1^2$	— 38° 40′	— 25° 50′
0,1	$-9{,}00\ n_1^2$	$9{,}90\ n_1^2$	— 42° 00′	— 24° 00′
0,0	$-\infty$	$-\infty$	— 45°	— 22° 30′

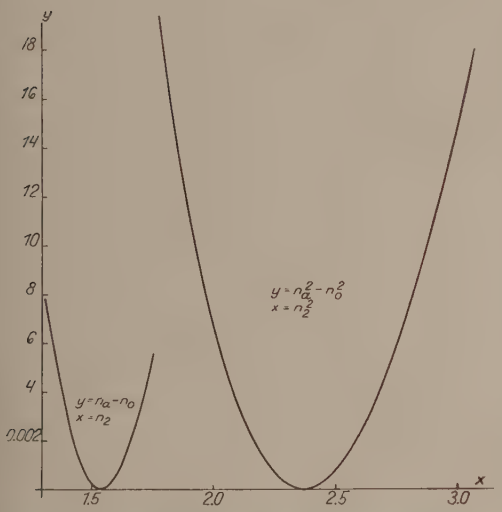


Fig. 7. Hyperbeln des Stäbchenmischkörpers $n_1 = 1{,}54$ und $\delta_1 = 0{,}3$ mit affiner Transformation von 100:1. Links: Kurve, wie sie auf Grund experimenteller Daten aufgetragen wird. Rechts: theoretische Kurve.

für $\delta_1 = 0{,}3$ und $n_1 = 1{,}54$ nach den Zahlen von Ambronn (1910) links in üblicher Weise, und rechts theoretisch richtig, mit $y = n_a^2 - n_0^2$ statt der Doppelbrechung und $x = n_2^2$ statt n_2, eingetragen. Man erkennt, daß sich dabei der Charakter der Kurve und ihre Neigung keineswegs sichtbar ändern.

Viel wichtiger als jener prinzipielle, aber unvermeidliche Fehler, da man mit den üblichen Kompensatoren $n_a^2 - n_0^2$ ja gar nicht messen kann, ist die Tatsache, daß man die empirischen Werte auf der x-Achse in einem ganz anderen Maßstab aufträgt als auf der y-Achse. Die Formdoppelbrechung ist in Fig. 7 von der Größenordnung 10^{-3}; oft gelangen sogar noch kleinere Werte bis 10^{-5} zur Messung, wie z. B. nach Bear, Schmitt und Young beim Achsenfaden markhaltiger Nerven. Man muß daher die Formdoppelbrechung in der Regel mit 50 bis 1000facher Überhöhung auftragen. Diese Notwendigkeit ist aus den theoretischen Kurven der Fig. 4 und 6 ersichtlich, die im experimentellen Bereich von $n_2 = 1$ bis 2 ($n_2^2 = 1$ bis 4) auf weite Strecken mit der x-Achse zusammenfallen.

Durch die Änderung des Maßstabes auf der y-Achse entstehen Hyperbeln, die zu den theoretischen der Fig. 4 und 6 affin sind. Die Asymptote $x = -d$ verändert ihre Richtung nicht; dagegen wird die Asymptote $y = \pm ax \mp b$ viel steiler. Dadurch wird auch die Lage der Symmetrieachse der Hyperbel verändert. Sie bleibt immer Bisektrix der beiden Asymptoten und geht daher bei den affinen Hyperbeln nicht mehr durch den affinen Punkt S' des ursprünglichen Scheitels; der neue Scheitelpunkt S^* nähert sich vielmehr dem Punkte P, wo die x-Achse die Hyperbel als Tangente berührt. Fig. 8 zeigt die affine Hyperbel zu $S_1 = 0{,}5$ von Fig. 4 bei einem Maßstab von $y:x$ wie 10:1. Die zur ursprünglichen Symmetrieachse affine Gerade ist, gleich wie die neue Achse, strich-punktiert eingetragen. Man erkennt deutlich, wie sich der Hyperbelscheitel gegen den Berührungspunkt P verschoben hat. Die neue Hyperbelachse ist viel steiler als die ursprüngliche Symmetrieachse; d. h. durch die Wahl eines viel größeren Maßstabes auf der y-Achse als auf der x-Achse erscheinen die Formdoppelbrechungskurven viel weniger geneigt als die theoretischen Kurven von Fig. 4 und 6. Der Neigungswinkel ϑ beträgt nurmehr 20° 29′ gegenüber 40° 16′ vor der affinen Transformation. Die Vergrößerung des Maßstabes auf der y-Achse auf das 10fache genügt jedoch noch nicht, um die experimentellen Daten auftragen zu können. Man muß den Maßstab für y vielmehr 10^2- bis 10^3mal größer nehmen als denjenigen für x. Aus Tabelle III ist zu ersehen, wie rasch dann der Neigungswinkel un-

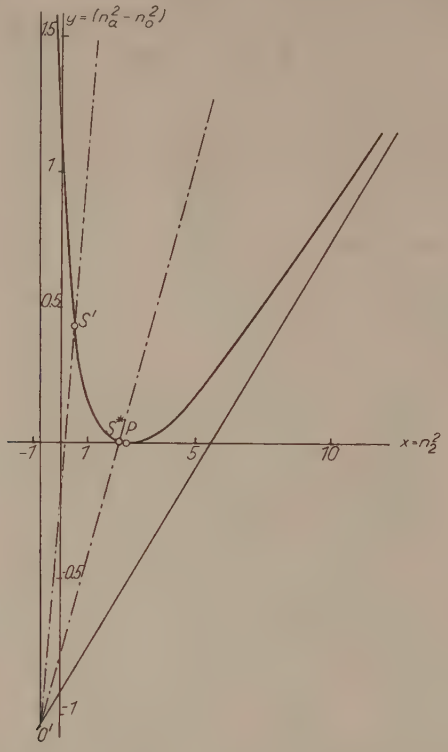


Fig. 8. Affine Hyperbel zur Hyperbel $\delta_1 = 0{,}5$ von Fig. 4. Affine Transformation 10 : 1. S' affiner Punkt zum ursprünglichen Scheitel $S_{0,5}$. S^* neuer Scheitelpunkt. — · — · — affine Gerade zur ursprünglichen Hyperbelachse und neue Achse. O' affiner Mittelpunkt zu $O_{0,5}$.

Tabelle III. Veränderung des Hyperbelachsen-Neigungswinkels ϑ eines Stäbchenmischkörpers $\delta_1 = 0{,}5$ bei affiner Transformation durch Vergrößerung des Maßstabes auf der y-Achse.

Maßstab $y:x$	$a = \operatorname{tg} \alpha$	$\alpha = \operatorname{arc\,tg}(a)$	ϑ
1 :1	0,1667	9° 27′ 45″	40° 16′ 7″
10 :1	1,6667	59° 2′ 12″	20° 28′ 54″
10^2:1	16,667	86° 33′ 59″	1° 43′ 0″
10^3:1	166,67	89° 39′ 22″	10′ 49″
10^4:1	1666,7	89° 57′ 59″	1′ 0″

auffällig klein wird. Bei dem gebräuchlichen Verhältnis von $y:x$ wie 100:1 beträgt er nurmehr $1^3/_4{}^0$. Wenn deshalb die experimentellen Formdoppelbrechungskurven (Fig. 1 und 2) sichtbar geneigt sind, so kann dies unmöglich durch die Wienersche Theorie bedingt sein, denn jene Neigung wird bei der üblichen Darstellungsart der Kurven durch die 100fache Übertreibung des Maßstabes auf der y-Achse praktisch aufgehoben. Tabelle III gibt die Verhältnisse für einen Stäbchenmischkörper wieder; ganz Entsprechendes gilt jedoch auch für den Schichtenmischkörper, so daß auf eine weitere Tabelle für affine Schichtendoppelbrechungs-Hyperbeln verzichtet werden kann.

3. Diskussion.

Die experimentellen Formdoppelbrechungskurven sind so außergewöhnlich weitgehend affin transformiert, daß ihre durch die Wiener'schen Formeln gegebene Neigung praktisch verschwindet. Wenn trotzdem eine augenfällige Neigung auftritt, muß dies einen anderen Grund haben, der in der Theorie von Wiener nicht enthalten ist; und es ist daher nicht angängig, aus einer experimentell gefundenen Neigung schließen zu wollen, ob ein Stäbchen- oder ein Schichtenmischkörper vorliegt.

Übrigens würde dieser Schluß nicht nur durch die starke affine Transformation vereitelt; denn wie aus Fig. 5 und 6 hervorgeht, sind die Schichtendoppelbrechungshyperbeln nur nach links geneigt, wenn man das Maß für die Doppelbrechung y negativ aufträgt, wie es die Schichtendoppelbrechungs-Formel verlangt[1]). Wenn man die Formdoppelbrechung jedoch mißt, kann man, solange man keine optische Achse des Mischkörpers gefunden hat, über das Vorzeichen von y nichts aussagen. Trägt man y nun positiv auf, wird die Schichtendoppelbrechungskurve wie die Stäbchendoppelbrechungskurve nach rechts geneigt sein. Die in der Theorie von Wiener gegebene Möglichkeit, die beiden Typen von Formdoppelbrechungskurven experimentell an ihrer Neigung zu unterscheiden, läßt sich deshalb praktisch nicht ausnützen. Wenn daher Baas Becking und Galliher für die Formdoppelbrechung der Zellwand von Corallina-Algen eine sehr stark nach links geneigte Kurve finden (Fig. 2), ist ihr Schluß, es liege ein Schichtenmischkörper vor, nicht gerechtfertigt. Sondern es handelt sich in ihrem Falle um eine zur Wiener-Theorie im Widerspruch stehende Neigung der Formdoppelbrechungskurven.

Da die experimentellen, affin verzerrten Kurven erstens nur sehr kleine Neigungen aufweisen und zweitens bei positiver Auftragung der Doppelbrechung theoretisch nie nach links geneigt sein dürften, muß eine besondere Erklärung für die oft auffallende Neigung der experimentellen

[1]) Nach rechts geneigte Schichtendoppelbrechungshyperbeln, wie sie Harders-Steinhäuser (1937) experimentell für osmierte Nerven-Markscheiden findet, sind theoretisch nicht möglich.

Formdoppelbrechungskurven, sowohl nach rechts als auch nach links gefunden werden. Trägt man die Formdoppelbrechung stets positiv auf, so kann man bei einer Auswahl verschiedener bisher untersuchter Mischkörper folgende augenfälligen Neigungen feststellen:

I.

Zelloidin stark nach rechts (Ambronn 1915, Wächtler 1924).

Kutinschicht von Clivia (entwachst) nach rechts (Mad. Meyer 1938).

Sehstäbchen von Clivia nach rechts (Schmidt 1937).

II.

Zellwand von Corallina stark nach links (Baas Becking und Galliher 1931).

Hydratzellulose nach links (Platzek 1939).

Muskelmyosin nach links (Weber 1934).

Achsenfaden eines Nerven nach links (Bear, Schmitt und Young 1937).

III.

Tonerdefasern keine Neigung (Krausse 1924).

Kieselskelette von Zellwänden keine Neigung (Frey 1926).

Zahnschmelz keine Neigung (Harders-Steinhäuser 1938).

Chitinsehnen keine Neigung (Diehl und v. Iterson 1935).

Betrachtet man diese drei Gruppen näher, so fällt einem auf, daß die erste Mischkörper enthält, deren Gerüstsubstanz hydrophob ist oder doch in Wasser nicht quillt, während die zweite Gruppe als Gerätsubstanzen hydrophile Kohlehydrate oder Proteine aufweist. In der III. Gruppe sind schließlich Substanzen vereinigt, die sich gegen die Imbibitionsmittel weitgehend indifferent verhalten, wie das Chitin und anorganische Skelettsubstanzen.

Man darf aus dieser Zusammenstellung wohl schließen, daß die Neigung der Formdoppelbrechungskurven mit dem Dipolcharakter der Gerüstsubstanz des Mischkörpers zusammenhängt. Ein solcher Schluß ist um so mehr berechtigt, da ja die Theorie von Wiener ausdrücklich voraussetzt, daß die Brechungsindizes der Wurzel der Dielektrizitätskonstanten entsprechen. Dies gilt aber nur für Flüssigkeiten mit homöopolaren Molekülen, während solche mit Dipolen von dieser Regel bekanntlich oft stark abweichen, so namentlich das Wasser. Da man nun bei den Imbibitionsversuchen als Flüssigkeiten mit niederen Brechungsindizes gewöhnlich Flüssigkeiten mit polaren Molekülen verwendet (Wasser, Alkohole, Glyzerin usw.), und als Flüssigkeiten mit hohen Brechungsindizes solche mit apolarem Charakter (Schwefelkohlenstoff, Monobromnaphthalin, Methylenjodid usw.), ist es daher nicht verwunderlich, wenn sich die beiden Schenkel der experimentellen Formdoppelbrechungshyperbeln nicht symmetrisch verhalten. Interessant ist nun, daß bei hydrophilen Gerüstsubstanzen der linke und bei hydrophoben Substanzen der rechte Arm der Hyperbel gesenkt wird. Es scheint also, wie wenn die durch die Polaritätsverhältnisse gegebene Verwandtschaft zwischen Gerüstsubstanz und Imbibitionsmittel die Formdoppelbrechung etwas senken oder umgekehrt die gegenseitige Unverträglichkeit von homöopolaren und dipolartigen Molekülen die Formdoppelbrechung etwas steigern würde.

Würde es gelingen, Imbibitionsreihen mit Flüssigkeiten durchzuführen, die alle den gleichen Polaritätscharakter besitzen, so müßte man zur γ-Achse symmetrische Kurven erwarten. In der Tat erhält Platzek (1939) eine anscheinend weniger geneigte Kurve mit seiner Hydratzellulose, wenn er zur Imbibition ausschließlich verschiedene Alkohole verwendet; aber da keine hoch genug brechenden Alkohole vorliegen, stört auch hier das von ihm zu Hilfe genommene o-Toluidin den Verlauf einer idealen Stäbchendoppelbrechungskurve, wie sie in Fig. 7 dargestellt ist.

Aus diesen Feststellungen heraus komme ich zum Schlusse, daß die Theorie von Wiener, wie ich bereits verschiedentlich betont habe (1935, 1936), vorläufig nur zur qualitativen Beurteilung der Formdoppelbrechungsverhältnisse berechtigt, daß man sich aber großen Fehlerquellen aussetzt, wenn man mit ihrer Hilfe unbekannte Größen eines vorliegenden Mischkörpers aus experimentellen Daten quantitativ errechnen will, wie Weber (1934) am Muskel und Kratky und Platzek (1938) bei Gelen von Hydratzellulose. Gewiß kann man auf diese Weise vernünftige Werte erhalten, aber man kann kein Vertrauen in sie setzen, wenn man genauere quantitative Schlüsse aus ihnen herleiten will.

4. Zusammenfassung.

Die Formdoppelbrechungshyperbeln der Mischkörpertheorie von Wiener sind zum Koordinatensystem, auf das sie bezogen werden, sehr

stark geneigt. Für den Stäbchenmischkörper ist der Richtungskoeffizient der Hyperbelachse positiv; der Neigungswinkel ϑ zwischen y-Achse und Hyperbelachse schwankt zwischen 45° und 40° 07′, wenn man den Volumanteil δ_1 der Stäbe von 1 bis 0 variieren läßt. Für den Schichtenmischkörper ist der Richtungskoeffizient der Hyperbelachse dagegen negativ; der Neigungswinkel ϑ sinkt von — 45° auf — 22° 30′ ab, wenn δ_1 von 1 bis 0 fällt.

Die Formdoppelbrechungskurven, die sich nach oben öffnen, müssen nach rechts geneigt, und diejenigen, die sich nach unten öffnen, nach links geneigt sein. Abweichungen hiervon, wie z. B. nach oben geöffnete, links geneigte Kurven (s. Fig. 2) sind theoretisch unmöglich.

Bei den experimentellen Formdoppelbrechungskurven ist durch die affine Transformation der Kurven, zufolge der 100fachen Überhöhung des Maßstabes für die Auftragung der Doppelbrechung, keine augenfällige Neigung der Kurven zu erwarten. Wenn trotzdem stark nach rechts und nach links geneigte experimentelle Kurven auftreten, so liegt eine Abweichung von der Wienerschen Mischkörpertheorie vor. Es wird versucht nachzuweisen, daß diese Abweichung durch den verschiedenen polaren Charakter der Gerüstsubstanzen und der Imbibitionsflüssigkeiten bedingt ist. Homöopolare Gerüstsubstanzen sollten mit homöopolaren Flüssigkeiten der Theorie entsprechende Werte geben, während beim Kontakt von zwei heteropolaren Substanzen die Formdoppelbrechung gegenüber der Theorie gesenkt oder umgekehrt beim Kontakt von heteropolaren mit homöopolaren Substanzen erhöht zu werden scheint.

Schriftennachweis.

H. Ambronn, Zusammenwirkung von Stäbchen- und Eigendoppelbrechung. Kolloid-Z. **18**, 90 (1916).

H. Ambronn, Über die akzidentelle Doppelbrechung im Zelloidin und in der Zellulose. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1919**, 1.

Ambronn und Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926).

Baas Becking und Galliher, Wall structure and mineralisation in Coralline Algae. J. physic. Chem. **35**, 467 (1931).

Bear, Schmitt und Young, The ultrastructure of nerve axoplasm. Proc. Roy. Soc., London **833**, 505 (1937).

Diehl und v. Iterson, Die Doppelbrechung von Chitinsehnen. Kolloid-Z. **73**, 142 (1935).

A. Frey, Die submikroskopische Struktur der Zellmembranen. Jb. Bot. **65**, 195 (1926).

A. Frey-Wyssling, Über die Dispersion von nativer und Hydratzellulose. Helv. chim. Acta **19**, 900 (1936).

M. Harders-Steinhäuser, Über Formdoppelbrechungskurven der osmierten Markscheide der Nerven. Z. wiss. Mikroskopie **54**, 339 (1937).

M. Harders-Steinhäuser, Polarisationsoptische Erforschung der Struktur des Zahnschmelzes. Kolloid-Z. **83**, 86 (1938).

M. Harders-Steinhäuser, Die Erhärtung des Zahnschmelzes nach polarisationsoptischen Untersuchungen. Z. Zellforschg **28**, 274 (1938).

W. Krausse, Einige Beiträge zur Kenntnis des optischen Verhaltens der Tonerdefasern. Kolloid-Beih. **21**, 209 (1924).

Kratky und Platzek, Zum Deformationsmechanismus der Faserstoffe VI. Kolloid-Z. **84**, 270 (1938).

Mad. Meyer, Die submikroskopische Struktur der kutinisierten Zellmembranen, Diss. E. T. H. (Zürich 1938).

Meyer und Frey-Wyssling, Das Lichtbrechungsvermögen der Zellulose in Funktion des Quellungsgrades. Helv. chim. Acta **18**, 1428 (1935).

Noll und Weber, Polarisationsoptik und molekularer Feinbau des Froschmuskels. Pflügers Arch. ges. Physiol. **235**, 205 (1934).

P. Platzek, Versuch einer quantitativen Analyse der Doppelbrechungserscheinungen an orientierter Hydratzellulose, Diss. (Utrecht 1939).

W. J. Schmidt, Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma (Berlin 1937).

F. O. Schmitt, Optical studies of the molecular organisation of living systems. J. Applied Physics **9**, 109 (1938).

M. Wächtler, Über die Beziehung zwischen Doppelbrechung und Dauerdeformation in einigen Gelen. Kolloid-Beih. **20**, 158 (1924).

H. H. Weber, Der Feinbau und die mechanischen Eigenschaften des Myosinfadens. Pflügers Arch. ges. Physiol. **235**, 205 (1934).

O. Wiener, Theorie des Mischkörpers. Abh. Sächs. Ges. Wiss. (math.-phys. Kl.) **32**, 507 (1912).

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala, Schweden (Dir.: Prof. Dr. The Svedberg).

Sedimentations- und Diffusionsmessungen an Pektinstoffen.

Von Sigurd Säverborn (Upsala). (Eingegangen am 28. November 1939)

Von Svedberg und Gralén wurden vor einiger Zeit[1]) Molekulargewichtsbestimmungen an einigen aus Fruchtsäften gewonnenen Pektinpräparaten mittels der Ultrazentrifuge ausgeführt.

Die vorliegende Darstellung beabsichtigt von einem mehr chemischen Gesichtspunkt aus einen weiteren Beitrag zur Charakteristik der Pektinstoffe zu liefern durch Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit beim Ultrazentrifugieren nebst Bestimmungen der Diffusion und Viskosität.

Was man chemisch unter Pektinstoffen zu verstehen hat, ist heute noch nicht vollkommen klar. Die frühere Ehrlich'sche Auffassung vom Bau der Pektinstoffe scheint heute von anderen verdrängt zu werden, und zwar besonders durch die Arbeiten von Schneider und Mitarbeitern[2]). Durch die ganz neue Methode, die Pektinstoffe zu nitrieren, scheint Schneider und Mitarbeitern der Beweis gelungen zu sein, daß die Pektinstoffe keineswegs niedermolekular, wie es Ehrlich annimmt, sondern im Gegenteil sehr hochmolekulare Stoffe mit Durchschnittsmolekulargewichten von 20000—200000 sind. Anstatt der Ehrlichschen „Primären Pektinsäure", die als Dimethoxydiazetyl-arabino-galakto-Tetragalakturonsäure-Ester betrachtet wurde und formelmäßig als $C_{41}H_{60}O_{36}$ gefaßt werden konnte, stellt Schneider die mehr oder minder hochmethoxylierte Polygalakturonsäure als wichtigsten Bestandteil der Pektinstoffe dar. Der Bau dieses Stoffes soll dem der Zellulose sehr ähnlich sein. Man hat es also hier wie bei der Zellulose mit sehr langgestreckten Molekülen, sogenannten Fadenmolekülen, zu tun. Dafür sprechen unter anderem röntgenographische und Strömungsdoppelbrechungsuntersuchungen.

Durch die gewöhnlichen Darstellungsmethoden der Pektinstoffe bekommt man fast niemals wohldefinierte, chemisch einheitliche Produkte, sondern immer Gemische chemisch einander sehr ähnlicher Stoffe, die daher schwer zu trennen sind. Meistens hat man es mit einem Gemisch von methoxylierter Polygalakturonsäure, Araban und Galaktan zu tun. Dies betonen besonders auch Hirst und Jones[3]).

Um aus diesem Gemisch die Pentosane zu entfernen, bedienen sich sowohl Schneider und Mitarbeiter als auch Hirst und Jones des Umstandes, daß die Pentosane gegen Säurehydrolyse sehr empfindlich sind. Schneider hydrolysiert mit 1proz. Milchsäure auf dem Wasserbade 1 Stunde lang, Hirst und Jones mit $^1/_{20}$ n Schwefelsäure bei 95—100° C während 4 Stunden. Hirst und Jones heben betreffs der Polygalakturonsäure besonders ihre „extreme resistance to acid hydrolysis" hervor. Bemerkenswert ist auch, daß die Methoxylgruppen dabei nur in geringem Maße abgespalten werden.

Diese neueren, kurz skizzierten Vorstellungen über den Bau und die Vergesellschaftung der Pektinstoffe sind teilweise wegleitend für die Behandlung des Versuchsmaterials gewesen. Messungen sind an folgenden Typen von Pektinstoffen ausgeführt worden:

1. Freies Pektin (aus Fruchtsäften usw.).
2. Extrahiertes Pektin.
3. Hydrolysiertes Pektin.
4. Nitriertes Pektin.

Im folgenden wird für die verschiedenen Versuche angegeben:

a) Die Präparation der Pektinstoffe.

b) Die Sedimentationskonstante s, bezogen auf reines Lösungsmittel von 20° C. s wird nach der Gleichung

$$s = \frac{dx}{dt}\,\frac{1}{\omega^2 x_m}\,\frac{\eta_t}{\eta_{20}}$$

berechnet, wobei $\frac{dx}{dt}$ die optisch ermittelte Sedimentationsgeschwindigkeit in der Zentrifugenzelle ist; ω die Winkelgeschwindigkeit des Rotors; x_m der mittlere Abstand der Grenze zwischen Lösung und Lösungsmittel von der Rotationsachse während der Zeit dt (etwa 20 Min.); η_t die Viskosität des Lösungsmittels bei t° C (Versuchstemperatur); η_{20} die Viskosität des reinen Lösungsmittels bei 20° C; s wird im folgenden überall in der Einheit 10^{-13} angegeben[4, 5]).

c) Die Diffusionskonstante D, in Einheiten von 10^{-7} gemessen nach der Lamm'schen Ska-

[1]) Svedberg und Gralén, Nature **142**, 261 (1938).

[2]) Henglein und Schneider, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69** (1), 309 (1936); Schneider und Ziervogel, ibid. **69** (2), 2530 (1936); Schneider und Fritschi, ibid. **69** (2), 2537 (1936); **70** (2), 1611 (1937); Schneider und Bock, ibid. **70** (2), 1617 (1937); Angew. Chem. **51**, 94 (1938).

[3]) Hirst und Jones, J. chem. Soc. **453** (1939).

[4]) Svedberg, Ind. Engng. Chem. **10**, 113 (1938).

[5]) Svedberg, Kolloid-Z. **85**, 119 (1938).

lenmethode[6]) und bezogen auf reines Lösungsmittel von 20° C. Für D ist ein Mittelwert über die ganze Diffusionskurve berechnet.

d) Das partielle spezifische Volumen v der Stoffe, durch pyknometrische Messungen bestimmt.

e) Das Molekulargewicht M, nach der Svedberg'schen Formel

$$M = \frac{RTs}{D(1 - v\varrho)}$$

berechnet, wo R die Gaskonstante, $8{,}313 \cdot 10^7$ erg/Grad; T die absolute Temperatur; ϱ die Dichte des Lösungsmittels bedeuten; und s, D und v ihre oben angegebenen Bedeutungen haben.

f) Die mit dem Ostwald'schen Viskosimeter bestimmte relative Viskosität η_r und der nach Staudinger für die Molekulargröße polymerhomologer Substanzen wichtige Faktor $\eta_{sp/c}$, wo $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ und c die Konzentration bedeutet. c wird überall in g/100 ccm Lösung angegeben.

1. Freies Pektin.

Apfelpektin. Reife unbeschädigte Äpfel wurden von Schalen und Kernhäusern befreit und gemahlen. Der Saft wurde durch ein Siebtuch gepreßt und sofort durch eine etwa 1 cm dicke, in der Nutsche aus feuchter Filtrierpapiermasse gepreßte Schicht in eine Saugflasche mit 96proz. Alkohol filtriert. Die Menge des Alkohols war so bemessen, daß die Endkonzentration etwa 70 Proz. werden sollte. Die ausgefällten Pektinflocken wurden abfiltriert, gepreßt, aufs neue gelöst und wieder in 70proz. Alkohol gefällt. Nach Abpressen wurde das Pektin wieder gelöst und in einem Cellophansäckchen etwa 24 Stunden gegen destilliertes Wasser, mit etwas Toluol versetzt, dialysiert. Derartiger Toluolzusatz zum Schutz vor Mikroorganismen wurde bei allen im folgenden beschriebenen, längere Zeit verlaufenden Prozessen verwendet.

Johannisbeer-Pektin. Reife Johannisbeeren wurden einige Minuten auf 80° C erhitzt, um Enzyme zu zerstören. Der Saft wurde durch ein Siebtuch gepreßt und aktive Kohle zugesetzt. Nach 5 Stunden intensiven Umrührens wurde die Kohle so gut wie möglich abzentrifugiert und der Saft danach viermal durch gepreßte Filtrierpapiermasse filtriert. Die Lösung war dann von der roten Farbe vollkommen frei und nur äußerst wenig durch die Kohle dunkel gefärbt. Das Pektin wurde gefällt und weiter behandelt wie oben für Apfelpektin beschrieben.

Pektin aus Zitronen-Albedo. Die Präparation wurde nach Ripa[7]) ausgeführt. Ausgangsmaterial: Frische Zitronen. Die gelbe Außenschicht der Zitronen wurde gründlich entfernt und das weiße Albedo abgeschält und in kleine Stücke zerhackt. Diese wurden in 30° C warmem Wasser während 24 Stunden ausgelaugt. Nach Filtrieren, bis die Lösung vollkommen klar war, wurde gefällt und wie oben angegeben weiter gearbeitet.

Dieses Pektin ist von einem besonderen Interesse, da man nach Ripa aus diesem neutralen Ausgangsstoff eine Pektinsubstanz zu erwarten hat, die mehr unbeschädigt sein dürfte als Pektine aus den meisten anderen Rohmaterialien. Dies wurde auch durch die folgenden Untersuchungen vollkommen bestätigt. Schon das Aussehen der Pektinfällung, die faserige Struktur und die großen zusammenhängenden Flocken, unterschied dieses Pektin von den vorangehenden, die viel losere Fällungen gaben. Die Wasserlösung des bei dieser Präparation erhaltenen Pektins war vollkommen klar, nicht schwach opaleszierend wie in den meisten anderen Fällen. Da die Löslichkeit der Pektinstoffe vom Methoxylgehalt abhängig ist — vollständig demethoxyliertes Pektin ist in Wasser praktisch unlöslich — war ein besonders hoher Methoxylgehalt zu erwarten. Eine Bestimmung des Methoxylgehaltes nach der von Th. v. Fellenberg ausgearbeiteten kolorimetrischen Methode gab den Wert 12,0 Proz. Unter den höchsten Werten des Methoxylgehaltes, die von Ripa angegeben werden, möge 12,37 Proz. für ein von Myers und Baker aus Zitronen-Albedo hergestelltes Pektin erwähnt werden. Der Methoxylgehalt zeugt also im vorliegenden Falle dafür, daß das Material ernsthafteren, abbauenden (demethoxylierenden) Einwirkungen nicht ausgesetzt gewesen war.

Das fragliche Pektin (0,25proz. Lösung) wurde im Kälteschrank bei + 5° C aufbewahrt und nach 4 Monaten wieder betreffs Sedimentation und Viskosität untersucht.

Es mag nachdrücklich betont werden, daß die Beschaffenheit des Ausgangsstoffes für das Endprodukt von ausschlaggebender Bedeutung ist. Bei wenigstens zwei späteren Präparationen nach genau derselben Methode waren die erhaltenen Lösungen von erheblich niedrigerer Viskosität und ergaben auch viel niedrigere Sedimentationskonstanten. In beiden Fällen war das verwendete Albedo stellenweise verdorrt und schwach braun gefärbt.

[6]) Lamm, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis 1937, Ser. IV, 10, Nr. 6.

[7]) Ripa, Die Pektinstoffe, 2. Aufl. (Braunschweig 1937).

Tabelle I.

Präparat	c g/100 ccm	s	D	v	M	Viskosität c	Viskosität η_r	Viskosität η_{sp}/c
1. Apfel	0,46	1,34	0,83	0,60	117000	—	—	—
	0,12	1,96						
	0,09	2,18						
	0,05	2,47						
	0,00	2,8						
2. Apfel	0,16	1,96	1,42	0,61	99000	0,15	5,238	
	0,11	2,03				0,075	2,616	21,5
	0,08	2,27				0,037	1,770	20,5
	0,04	2,17				0,018	1,408	21,8
	0,00	2,3				0,009	1,224	23,9
3. Johannisbeere	0,35	1,54	2,85	0,59	33000	—	—	—
	0,17	1,73						
	0,09	1,85						
	0,00	2,0						
4. Zitronen-Albedo	0,25	1,52	0,65	0,62	271000	0,125	26,44	204
	0,13	1,95				0,062	7,872	110
	0,06	2,89				0,031	3,699	86
	0,025	3,40				0,016	2,180	76
	0,017	3,76				0,008	1,349	45
	0,000	4,0						
5. Vorangehender nach 4 Monaten bei + 5° C	0,21	1,60	—	—	—	0,12	1,818	6,8
	0,12	1,66				0,06	1,412	6,9
	0,08	1,69				0,03	1,223	7,4
	0,00	1,8						

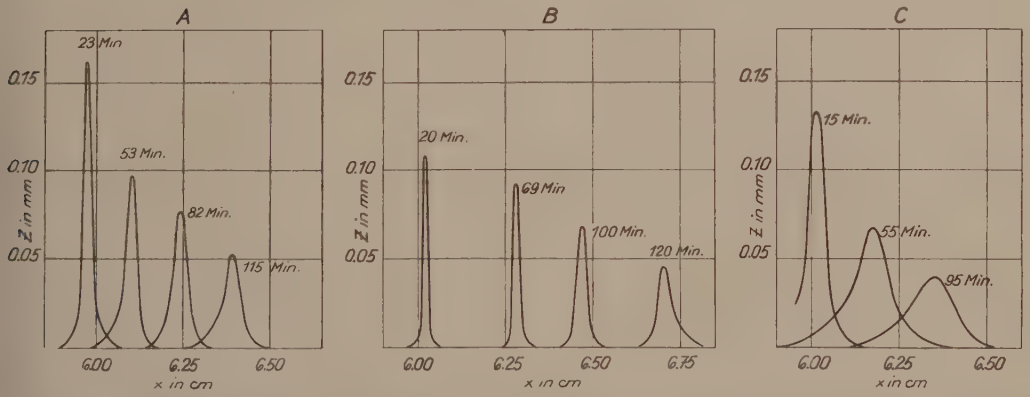


Fig. 1. Konzentrationsgradienten beim Ultrazentrifugieren. Die nach erreichter Umdrehungszahl des Rotors verflossene Zeit ist an den Kurven angegeben. Schichtdicke der Lösung 12 mm. Zentrifugalfeld 310000fache Erdschwere. x = Abstand in cm von der Rotationsachse, Z = Teilstrichverschiebung in mm.
A. Freies Apfelpektin. Konz. 0.16 Proz. Skalenabstand von der Mitte der Zentrifugenzelle = 3.0 cm. s = 1.96.
B. Freies Pektin aus Zitronen-Albedo. Konz. 0.06 Proz. Skalenabstand = 4.0 cm. s = 2.89.
C. Hydrolysiertes Pektin aus Zitronen-Albedo. Konz. 0.15 Proz. Skalenabstand 4.0 cm. s = 1.69.

In der Tabelle I sind die Daten für die verschiedenen Präparate zusammengestellt. Sämtliche Sedimentations- und Diffusionsmessungen sind in 0,2 m NaCl als Lösungsmittel ausgeführt, um Ladungseffekte zu unterdrücken.

Fig. 1 A, B, C zeigen das Aussehen der Sedimentationskurven. Die Abszisse x bedeutet den Abstand des Konzentrationsgradienten von der Rotationsachse, die Ordinate z die Teilstrichverschiebungen in mm. In sämtlichen Fällen kommt nur ein Konzentrationsgradient vor. Die Verhältnisse dürften für diese Substanzen dieselben sein wie für die von Signer und v. Tavel[8]) untersuchten Methylzellulosen: Signer und v. Ta-

[8]) Signer und v. Tavel, Helv. chim. Acta 21, 541 (1938).

vel fanden, daß Methylzellulosen mit Durchschnittsmolekulargewichten von 14000 und 80000 Sedimentationskonstanten von 0,8 bzw. 1,0 hatten. Wegen dieses geringen Unterschiedes der Sedimentationskonstanten für große und kleine Molekeln im Falle länglicher Gestalt ist es nicht möglich, aus den Sedimentationsdiagrammen die Polydispersität der Substanzen herauszulesen. — Bemerkenswert ist die ungewöhnlich spitzige Form der Kurven für das Pektin aus Zitronen-Albedo. Das deutet auf einen großen Zusammenhalt der die Pektinstoffe aufbauenden Elemente, wodurch eine normale Diffusion nicht zustande kommen kann.

Der ununterbrochene Zuwachs der Sedimentationskonstante mit wachsender Verdünnung (Fig. 2) deutet ebenfalls auf die gegenseitige hemmende Einwirkung der Partikel auch bei sehr niedrigen Konzentrationen. Noch stärker kommt dieses Verhältnis zum Ausdruck in der Diffusion. Die sehr niedrigen Diffusionskonstanten sind sicherlich nicht in erster Linie durch das Volumen der Partikel, sondern eher durch deren extrem asymmetrische Form, Hydratation und gegenseitige Beeinflussung bedingt. Die Konstanten sind von derselben Größenordnung wie diejenigen für Helix Hämozyanin. Während aber die Riesenmoleküle des Hämozyanins eine Sedimentations-

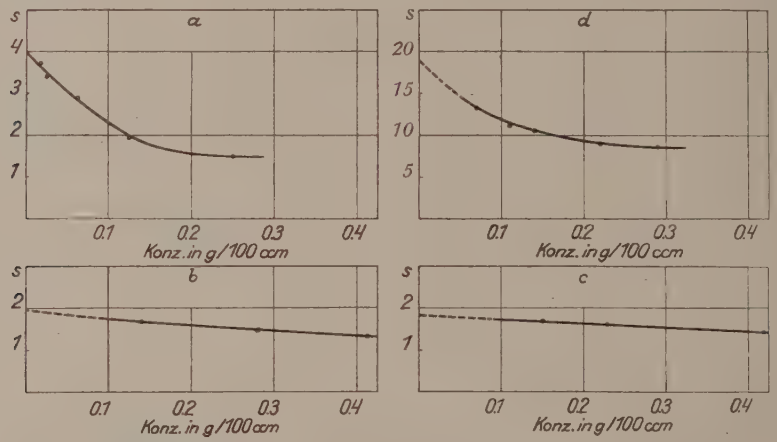


Fig. 2. Abhängigkeit der Sedimentationskonstante von der Konzentration beim Citrus-Pektin. a) Freies Pektin. b) Extrahiertes Pektin. c) Hyrolysiertes Pektin. d) Nitriertes Pektin.

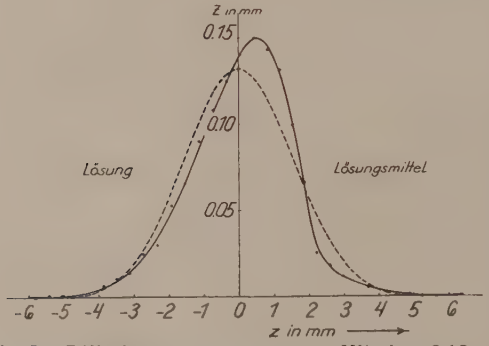


Fig. 3. Diffusionskurven: ———— Mit einer 0,16-prozentigen Lösung von freiem Apfelpektin erhaltene Kurve. Lösungsmittel: 0,2 m NaCl. ------- Kurve einer Substanz mit idealem Diffusionsverhalten derselben Konzentration. Diffusionszeit: 28 Stunden. z = Abstand in mm von der ursprünglichen Grenze zwischen Lösung und Lösungsmittel, Z = Teilstrichverschiebung in mm. D = 1,1.

konstante von etwa 100 haben, so findet man bei den Pektinsubstanzen eine Durchschnittskonstante von 2—3 bei starker Verdünnung.

Fig. 3 zeigt eine typische Pektin-Diffusionskurve. Die gestrichelte Kurve ist eine Normalkurve für eine Substanz mit idealem Diffusionsverhalten derselben Konzentration. — Ein Vergleich mit den Diffusionskurven für Stärke und Methylzellulose ist von einem gewissen Interesse. Die fragliche Kurve (Fig. 3) erinnert in hohem Grade an die Diffusionskurve für Stärke in wässeriger Lösung, die bei Lamm[9]) zu finden ist. Die Schiefe der Stärkekurve ist nach Lamm durch Ladungseffekte zu erklären. Lamm zeigt auch, daß die Kurve für Stärke symmetrisch wird, wenn die Diffusion in verdünnter Elektrolytlösung (NH_4Cl) vor sich geht, und zwar trotz Molekulargrößen der untersuchten Stärke von 100000 und

[9]) Lamm, loc. cit.

darüber. — Nun sind aber sämtliche Pektin-Diffusionsversuche in 0,2 m NaCl ausgeführt. Trotzdem bleibt in allen untersuchten Fällen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Schiefe der Kurven bestehen, und zwar trotz oft sehr niedriger Konzentration. (Die Kurve in Fig. 3 bezieht sich auf eine Konzentration von 0,16 Proz.). Ladungseffekte dürften also hier kaum vorkommen.

Die von Polson[10]) in 0,2 m NaCl als Lösungsmittel aufgenommenen Diffusionskurven für Methylzellulose verschiedener durch Sedimentationsgleichgewichtsmessungen bestimmter Molekulargewichte zeigen bis zu einem Molekulargewicht von etwa 38000 und Konzentrationen bis 1 Proz. keine Schiefe. Für ein Präparat mit dem Molekulargewicht 100000 (nach Staudinger) erhielt Polson dagegen schon bei einer Konzentration von 0,25 Proz. so schiefe Kurven, daß sie, wie Polson sagt, „eine sichere Berechnung der Diffusionskonstanten nicht zuließen". Aus den Abbildungen Polson's zu schließen sind aber gerade seine schiefen Kurven reine Parallelen zu den Pektin-Diffusionskurven. Dies sollte also dafür zeugen, daß hochmolekulare Methylzellulosen ($M = 50000$—100000) wenigstens in gewissen ihrer Eigenschaften schonend hergestellten Pektinsubstanzen analog wären. In diesem Zusammenhang mag an die eingangs erwähnte röntgenographisch ermittelte strukturelle Ähnlichkeit zwischen Pektinstoffen und Zellulose und an die ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse für Methylzellulose und Pektinstoffe erinnert werden. — Was die Diffusion betrifft, verhalten sich offenbar die beiden methylierten Produkte in einer ähnlichen, von derjenigen der Stärke abweichenden Weise. — Die Ursache der Schiefe der Diffusionskurven schreibt Polson gewissen Quellungseffekten zu, auf deren Sinn hier nicht eingegangen werden soll.

Tabelle II.

Präparat	c g/100 ccm	Diffusionszeit Sekunden	D	Mittelwert
1. Apfel	0,18	49600	0,84	0,83
		160200	0,83	
		319800	0,83	
2. Apfel	0,16	76440	1,09	1,0
		204420	0,90	
	0,08	76740	1,50	1,4
		111540	1,35	
3. Johannisbeere	0,35	80760	2,89	2,85
		193320	2,82	
4. Zitronen-Albedo	0,25	274020	0,57	
	0,06	107640	0,68	0,65
		169320	0,63	

[10]) Polson, Kolloid-Z. **83**, 172 (1938).

Tabelle II zeigt die Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Diffusionszeit und der Konzentration. Wie s wächst auch D mit der Verdünnung. Der prozentuelle Zuwachs ist aber, nach den vorliegenden Versuchsdaten, für beide nicht derselbe (vgl. auch die folgenden Abschnitte).

Mit der Unsicherheit, die betreffs der experimentell bestimmten Diffusions- und Sedimentationskonstante für ein Material wie dieses herrscht, ist es auch ungewiß, welcher Wert einer Molekulargewichtsberechnung mit der Formel S. 42 beigelegt werden soll. Berechnungen sind indessen durchgeführt, und dabei wurde ein Mittelwert von D für die niedrigste in Tabelle II angegebene Konzentration verwendet (in Tabelle I eingeführt), nebst dem s-Wert derselben Konzentration. Es ist möglich, daß gewisse, sowohl bei Sedimentation als auch Diffusion bei endlicher Konzentration wirkende unbekannte Faktoren dadurch ausgeschaltet werden. Wie aus der Tabelle I zu ersehen ist, handelt es sich nach diesen Berechnungen um recht erhebliche Durchschnittsmolekulargrößen. Das Johannisbeerpektin bildet eine Ausnahme: Der saure Saft ($p_H = 2{,}5$), die Sonnenwärme und vielleicht auch die kurze Erhitzung bei der Präparation haben wahrscheinlich einen Abbau herbeigeführt.

Die Daten für das 4 Monate alte Zitruspräparat (5, Tabelle I), verglichen mit denjenigen für hydrolysierte Pektine, machen es wahrscheinlich, daß die Substanz einer langsamen Hydrolyse unterlegen ist.

Die hohen Viskositäten zeugen wie das Verhalten bei Sedimentation und Diffusion für die starke gegenseitige Wirkung der Partikel aufeinander und auf das Lösungsmittel. Die η_{sp}/c-Werte für diese und die folgenden Präparate zeigen eine gewisse Parallelität mit den aus Zentrifugen- und Diffusionsdaten bestimmten Molekulargewichten, aber keine direkte Proportionalität, was zu erwarten wäre, falls die Substanzen unter die Polymerhomologen Staudinger's eingereiht werden könnten.

2. Extrahiertes Pektin.

Apfelpektin nach Fellenberg[11]). 1 kg Äpfel wurden von Schalen und Kernhäusern befreit. Das Fruchtfleisch, in kleine Schnitzel zerschnitten, wurde viermal während 20 Minuten mit 1 Liter 96proz. Alkohol ausgekocht, um alkohollösliche Produkte zu entfernen. Nach beendeter Alkoholextraktion und Abpressen blieben

[11]) v. Fellenberg, Biochem. Z. **85**, 136 (1918).

145 g Substanz zurück. Daraus wurde das Pektin durch einstündiges Auskochen mit destilliertem Wasser gewonnen. Der Extrakt wurde filtriert, das Pektin in 70proz., mit etwas Salzsäure versetztem Alkohol gefällt und weiter, wie oben für freies Pektin beschrieben, behandelt.

Der Methoxylgehalt wurde zu 10,5 Proz. bestimmt. v. Fellenberg gibt für eines seiner Präparate 10,54 und 10,59 Proz. bei zwei Bestimmungen an. — Das getrocknete Produkt war schwach gelb gefärbt.

Citrus-Pektin nach Nanji und Chinoy[12]). Zitronen-Albedo + dessen 10faches Gewicht an $^1/_{75}$ n HCl wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, danach auf dem Wasserbade 1 Stunde lang erhitzt. Der Extrakt wurde wie im vorigen Fall behandelt. — Das getrocknete Produkt war vollkommen weiß.

Tabelle III.

Präparat	c g/100ccm	s	D	v	M	Viskosität c	ηr	$\eta sp/c$
1. Apfel	0,47	1,39	2,0	0,60	55000	0,28	2,653	5,9
	0,28	1,57				0,15	1,754	5,4
	0,14	1,80				0,075	1,330	4,7
	0,07	1,83				0,038	1,157	4,5
	0,00	1,9						
2. Zitronen-Albedo	0,56	1,26	2,4	0,61	43000	0,28	2,117	3,9
	0,28	1,48				0,14	1,510	3,6
	0,14	1,69				0,07	1,248	3,5
	0,00	2,0						

Tabelle IV.

Präparat	c g/100ccm	Diffusionszeit Sekunden	D	Mittelwert
1. Apfel	0,28	74280	2,25	2,10
		162420	2,02	
		248700	1,93	
	0,15	95580	1,98	1,97
		164220	1,95	
2. Zitronen-Albedo	0,56	116820	2,13	2,17
		164340	2,21	
	0,28	110520	2,55	2,46
		160680	2,38	
	0,14	69840	2,49	2,37
		111240	2,26	

Die Tabellen III und IV geben die Versuchsresultate wieder. Man bemerkt beim Vergleich mit den Daten für freie Pektine, daß die Sedimentationskonstanten hier niedriger und die Diffusionskonstanten höher sind, daß s und D nur unbeträchtlich mit der Konzentration variieren und daß die Viskosität erheblich niedriger ist. Die Werte der Molekulargewichte nach der Formel S. 42 werden folglich hier kleiner als für die im vorigen Abschnitt beschriebenen freien Pektine. Die Freimachung der Pektinstoffe durch Extraktion bei höherer Temperatur (90—100° C) mit neutralem oder saurem Extraktionsmittel bringt offenbar einen gewissen Abbau irgendwelcher Art mit sich.

Sauer und Sanzenbacher[13]) haben speziell die Veränderungen der Viskosität durch Wärmebehandlung von Apfel- und Zitruspektinlösungen untersucht. Sie sagen u. a.: „Man kann annehmen, daß die Veränderungen, die die Lösungen durch Erwärmen bis etwa 60° C erleiden, stärker und schneller verlaufende Alterungserscheinungen sind. Bei höherer Temperatur überwiegt sicherlich der chemische Abbau. Die Annahme, daß ein gewisser Säuregrad diesen Abbau begünstigen sollte, hat sich nicht bestätigen können. Bei höheren Temperaturen tritt ohne Zweifel die Säurewirkung gegen die der Wärme zurück."

Kertesz[14]) hat die durch Wärme- und Enzymwirkungen herbeigeführten Veränderungen der Viskosität und des Reduktionsvermögens der Pektinlösungen verfolgt. Er hat dabei feststellen können, daß die genannten Veränderungen keineswegs derart parallel verlaufen, wie zu erwarten wäre, falls sie durch einen Abbau der langen (Schneider'schen) Polygalakturonsäureketten zu erklären wären. Er nimmt daher als eine mögliche Erklärung an, daß die schonend behandelten Pektine aus Partikeln von der Zusammensetzung $[(G)_m]_n$ bestehen, d. h. Polygalakturonsäureketten aus m Galakturonsäureeinheiten sind in Bündeln zu n solchen Ketten aggregiert. Wärme und Enzyme wirken erstens derart, daß sich die komplexen Partikeln desaggregieren, was u. a. eine Abnahme der Viskosität zur Folge hat.

[12]) Nanji und Chinoy, Biochemical J. **28** (1), 460 (1934).
[13]) Sauer und Sanzenbacher, Kolloid-Z. **79**, 55 (1937).
[14]) Kertesz, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2544 (1939).

3. Hydrolysiertes Pektin.

In den unten beschriebenen Präparationen und Versuchen ist von der eingangs erwähnten Möglichkeit Gebrauch gemacht worden, durch Säurehydrolyse Pentosane aus den Pektinstoffen zu entfernen. Es war von einem gewissen Interesse zu sehen, inwieweit die Hydrolyse sich in Sedimentation und Diffusion bemerkbar macht.

Als Rohmaterial wurden Zitronen-Albedo und getrocknete Äpfel verwendet. Aus diesem Material wurden die Pektinstoffe durch einstündige Extraktion mit $^1/_{75}$ n HCl auf dem Wasserbade gewonnen, also der Hauptsache nach gemäß der Nanji- und Chinoy'schen Methode des vorigen Abschnitts. Die zweimal gefällten, mit Azeton gewaschenen Substanzen waren nach Abpressen vollkommen weiß. 1 g derartige Substanz wurde in 100 ccm 0,05 n H_2SO_4 gelöst und auf dem Wasserbade für 2 Stunden erwärmt (Temperatur etwa 94° C). Nach Abkühlung wurde in 70proz. Alkohol gefällt, abgepreßt, in destilliertem Wasser gelöst und über Nacht gegen destilliertes Wasser dialysiert. Die so erhaltenen Lösungen wurden wie oben untersucht.

Tabelle V.

Präparat	c g/100 ccm	s	D	v	M	Viskosität c	ηr	$\eta sp/c$
1. Apfel	0,14	1,91	2,1	0,53	47000	0,14	1,840	6,0
	0,07	2,03				0,07	1,375	5,4
	0,00	2,0				0,035	1,174	5,0
2. Zitronen-Albedo	0,42	1,42	2,5	0,57	39000	—	—	—
	0,23	1,63						
	0,15	1,69						
	0,00	1,8						
3. Zitronen-Albedo	0,20	1,78	2,2	0,56	45000	0,175	1,752	4,3
	0,10	1,80				0,087	1,326	3,7
	0,07	1,84				0,044	1,161	3,7
	0,00	1,9						

Tabelle VI.

Präparat	c g/100 ccm	Diffusionszeit Sekunden	D	Mittelwert
1. Apfel	0,14	46260	2,59	2,14
		87960	2,19	
		146220	1,63	
2. Zitronen-Albedo	0,47	166740	2,51	2,52
		252660	2,53	
3. Zitronen-Albedo	0,20	87060	2,21	2,24
		98760	2,29	
		168060	2,21	

Die Tabellen V und VI zeigen, daß diese speziell hydrolysierten Pektinsubstanzen betreffs Sedimentations-, Diffusions- und Viskositätsdaten fast ganz mit den extrahierten Pektinen im vorigen Abschnitt übereinstimmen. Eine nahe viermal größere Säuremenge und doppelt so langes Erhitzen bei der Hydrolyse haben anscheinend die Hauptmenge der Pektinstoffe unverändert gelassen. Im Ausgangsmaterial eventuell anwesende Pentosane sind wahrscheinlich schon durch den Extraktionsprozeß abgebaut worden. Die Versuche zeugen auch für die Richtigkeit der Behauptung von Hirst und Jones betreffs der Widerstandsfähigkeit der Pektinsäure gegen Säurehydrolyse.

Eine Veränderung ist indessen eingetreten: Das partielle spezifische Volumen ist durchgehends kleiner für diese Substanzen als für die früheren. Die zunehmende Opaleszenz der Lösungen ließ vermuten, daß dieses Verhalten im Zusammenhang mit einer Abspaltung von Methoxylgruppen stehen könnte. Der Methoxylgehalt des Präparats 3, Tabelle V, wurde zu 9,8 Proz. bestimmt. Als Vergleich diene Präparat 4, Tabelle I, mit 12 Proz. Methoxyl. Hier zeigt sich noch eine Analogie zu den Methylzellulosen. Signer und Liechti[15]) fanden, daß v für Methylzellulosen fast linear mit dem Methoxylgehalt abnimmt.

* * *

Die oben angeführten Versuchsdaten deuten auf bestimmte Verschiedenheiten im Lösungszustand der freien Pektine auf der einen Seite, und der bei höheren Temperaturen (90—100° C) gewonnenen Pektine auf der anderen. Wenn man damit rechnen kann, daß die in den früheren Abschnitten berechneten Molekulargewichte wirklich ein Ausdruck realer Partikelgrößen sind, tritt offenbar die Verschiedenheit der Partikelgröße

[15]) Signer und Liechti, Helv. chim. Acta **21**, 534 (1938).

als wichtigster Unterschied zwischen den beiden Gruppen hervor.

Ein anderes Charakteristikum, das sich auf die Partikelform, und zwar auf deren Abweichung von der sphärischen Form bezieht, kann aus dem Reibungsverhältnis f/f_0 erhalten werden. Dieses wird aus den Ausdrücken für den molaren Reibungskoeffizienten $f = \frac{RT}{D}$ und den molaren Reibungskoeffizienten eines sphärischen Partikels desselben Molekulargewichtes

$$f_0 = 6\pi\eta N \left(\frac{3Mv}{4\pi N}\right)^{1/3}$$

berechnet, wo η = Viskosität des Lösungsmittels und N = Avogadro'sche Zahl bedeuten. Aus diesen Größen berechnet sich für die höchstmolekularen, freien Pektine (Tabelle I) der Wert $f/f_0 \sim 8$ und für die bei höheren Temperaturen gewonnenen $f/f_0 \sim 4$. Als höchsten Wert für dieses Verhältnis unter etwa 60 untersuchten Eiweißkörpern hat man den Wert 2,0 gefunden. Die Zahlen für die Pektinsubstanzen zeugen also für eine starke Abweichung von der sphärischen Form wie auch von der Form der Eiweißmoleküle.

Indessen liefern die Sedimentations- und Diffusionsdaten keine direkten Aufschlüsse über die Partikelform. Solche können dagegen u. a. durch Strömungsdoppelbrechungs-Untersuchungen erhalten werden. Derartige Untersuchungen sind auch an den oben besprochenen Pektinpräparaten wie auch an den im folgenden Abschnitt beschriebenen Nitropektinen im hiesigen Institut von O. Snellman ausgeführt worden. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Partikeln unter den gegebenen Versuchsbedingungen von sehr langgestreckter Form sind. Da von diesen Messungen an anderer Stelle berichtet werden soll, mögen hier nur ein paar charakteristische Kurven mitgeteilt werden, die den Orientierungswinkel φ der Partikel im Verhältnis zur Strömungsrichtung als Funktion der Strömungsgradienten G wiedergeben.

Die Kurven vom Typus Fig. 4, die für die freien Pektine gelten, müssen dahin gedeutet werden, daß die freien Pektine aus einem, hinsichtlich der Partikelgröße sehr uneinheitlichen Material bestehen[16]). Bei niedrigeren Gradienten orientieren sich nur die längeren Partikeln. Die kleineren Partikeln sind infolge der Brown'schen Bewegung in vollkommener Unordnung. Bei größeren Gradienten fangen auch die kürzeren Partikeln an, sich zu orientieren, aber der Orientierungswinkel wird nun ein anderer als für die langen Partikeln. Durch Summation der Effekte der Partikeln resultiert eine Abnahme von φ bis zu einem Minimum und dann, bei größeren Gradienten, eine Zunahme.

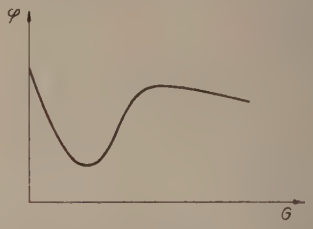


Fig. 4. Kurven vom obenstehenden Typus sind mit freien Pektinen aus Äpfeln, Zitronen-Albedo und Johannisbeeren und mit bei 100° C wasserextrahiertem Apfelpektin erhalten worden.

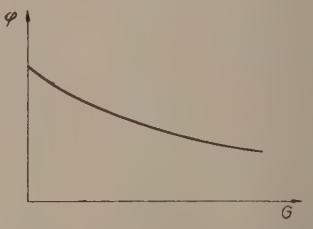


Fig. 5. Kurven vom obenstehenden Typus sind mit in 1/20 n H_2SO_4 hydrolysierten Apfel-, Citrus- und Johannisbeerpektinen und mit sämtlichen Nitropektinen in Azeton und Amylazetat erhalten worden.

Die Kurve, Fig. 5, für hydrolysierte und nitrierte Pektine zeigt dagegen fast denselben Verlauf wie die theoretische von Boeder berechnete Kurve. Es wird hierdurch offenbar, daß die Säurehydrolyse gewisse Veränderungen mit sich gebracht hat, eine Vereinheitlichung des Molekülbestandes, was bei Sedimentation und Diffusion nicht zum Vorschein kommt. Das mit destilliertem Wasser bei 100° C extrahierte Pektin, 1. Tabelle III, und das hydrolysierte Pektin, 1. Tabelle V, haben fast dieselben Sedimentations- und Diffusionskonstanten, sind aber bei der Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung von verschiedenem Typus. Hierin liegt dann auch ein Beweis für die Richtigkeit der vermuteten Analogie zwischen Methylzellulosen und Pektinstoffen betreffs des Verhaltens beim Zentrifugieren.

4. Nitriertes Pektin.

Die folgenden Präparationen sind nach Schneider und Bock[17]) ausgeführt.

[16]) Sadron, J. Physique **9**, 381 (1938).

[17]) Schneider und Bock, Angew. Chem. **51**, 94 (1938).

Als Ausgangsmaterial wurden aus Zitronen-Albedo und getrockneten Äpfeln extrahierte Pektinsubstanzen und freies Pektin aus Johannisbeersaft verwendet. Die Substanzen wurden in rauchender Salpetersäure ($d = 1{,}52$) ohne Zusatz eines Katalysators, bei Zimmertemperatur und unter intensiver Umrührung während der in Tabelle VII angegebenen Anzahl Stunden nitriert, wobei sich die nitrierten Produkte auflösten. Nach beendeter Nitrierung wurde die Flüssigkeit durch Glaswolle in einer großen Menge Wasser — 1 Liter pro 30 ccm Nitriergemisch — das in intensiver Umrührung gehalten wurde, filtriert. Das Nitropektin fiel dabei als weiße Flocken aus. Diese wurden möglichst schnell abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die Nitriersäure entfernt war, und danach mit Alkohol, um das Wasser zu entfernen. Nach kräftigem Abpressen und Absaugen des Alkohols im Vakuum, aber keiner vollständigen Trocknung, wurde das Nitropektin sofort in Azeton oder Amylazetat gelöst. Die Auflösung wurde über Nacht durch mechanisches Rühren beschleunigt. Die Lösungen wurden durch Jenaer Glasfilter, G 2—3, filtriert.

Tabelle VII.

Präparat	Nitr.-Dauer, in Stdn.	Lösungsmittel	c	s	Viskosität c	η_r	$\eta_{sp/c}$
1. Zitronen-Albedo	6	Azeton	0,29	8,68	0,165	2,141	8,5
			0,22	9,08	0,067	1,470	7,0
			0,14	10,5	0,034	1,210	6,2
			0,11	11,2	0,017	1,101	6,0
			0,07	13,3			
			0,00	(19)			
2. Apfel	6	Azeton	0,31	9,83	0,109	1,792	7,3
			0,22	10,3	0,054	1,344	6,3
			0,16	12,2	0,027	1,162	5,9
			0,10	13,0	0,014	1,038	6,1
			0,00	16			
3. Zitronen-Albedo	16	Azeton	0,32	7,25	0,072	1,601	8,4
			0,22	8,95	0,036	1,246	6,8
			0,15	10,8	0,018	1,120	6,7
			0,10	11,6	0,009	1,063	7,0
			0,08	12,7			
			0,00	14			
4. Apfel	16	Azeton	0,69	6,70	0,074	1,690	9,4
			0,34	7,10	0,037	1,315	8,6
			0,27	8,88	0,019	1,146	7,9
			0,18	11,2	0,009	1,073	7,9
			0,09	12,1			
			0,07	12,2			
			0,00	13			
5. Zitronen-Albedo	21	Amylazetat	0,29	3,05	—	—	—
			0,15	3,73			
			0,07	4,06			
			0,00	4,3			
6. Johannisbeere	12	Amylazetat	0,16	3,05	—	—	—

Tabelle VII gibt die Versuchsdaten wieder. Der charakteristische Zuwachs der Sedimentationskonstante mit der Verdünnung findet sich hier in ausgeprägtem Maße wieder, sowohl in Azeton als auch in Amylazetat. Molekulargewichtsdaten sind in die Tabelle VII nicht eingeführt, und zwar deshalb, weil die Bestimmung der Diffusionskonstanten großen Schwierigkeiten begegnet sind, die teils experimenteller Natur sind, teils aber auch in Eigentümlichkeiten der Substanzen zu suchen sein dürften. Für eine 0,4proz. Lösung des Nitropektins 1, Tabelle VII, wurden folgende approximative Werte bestimmt.

Diffusionszeit Sekunden	D
21480	9,7
32040	8,5
85320	6,1

Wie ersichtlich, variiert die Diffusionskonstante stark mit der Zeit. Mit solchen approximativen D-Werten, dem partiellen spezifischen

Volumen $v = 0{,}59$ und den in der Tabelle VII angegebenen s-Werten lassen sich Molekulargewichte von etwa 50000—100000 berechnen.

Werden die Werte der Sedimentationskonstanten für Lösungen in Amylazetat auf Azeton umgerechnet, durch Anbringen der nötigen Viskositäts- und Dichtekorrektionen, bekommt man die Gleichung

$$s_{Azeton} = 2{,}7 \cdot s_{Amylazetat}.$$

Hieraus wird ersichtlich, daß die in Tabelle VII angegebenen s-Werte in Azeton und Amylazetat einander äquivalent sind. Die Substanzen lösen sich gleichartig in beiden Lösungsmitteln.

Es mag zuletzt erwähnt werden, daß die Sedimentationskonstanten für fünf verschiedene Nitrozellulosefraktionen in Azeton von H. Mosimann (unveröffentlicht) bestimmt wurden, wobei s-Werte zwischen 5 und 14, also derselben Größenordnung wie für Nitropektine, erhalten wurden.

Zusammenfassung.

1. Vier verschiedene Typen von Pektinpräparaten sind bezüglich Sedimentation bei Ultrazentrifugieren, Diffusion und Viskosität untersucht worden.

2. Die Daten, die hierbei erhalten wurden, zeigen bestimmte Verschiedenheiten zwischen freien Pektinsubstanzen und solchen, die durch saure oder neutrale Extraktion bei höherer Temperatur gewonnen wurden.

3. Strömungsdoppelbrechungs-Untersuchungen zeigen, daß die freien Pektine ziemlich uneinheitlich sind.

4. Zweistündige Hydrolyse mit $^1/_{20}$ n H_2SO_4 scheint eine Vereinheitlichung des Molekülbestandes herbeizuführen.

5. Nitrierung der Pektinsubstanzen liefert Produkte Nitropektine, die an Nitrozellulosen erinnern und Sedimentationskonstanten derselben Größenordnung wie einige untersuchte Nitrozellulosefraktionen in demselben Lösungsmittel haben.

* * *

Zuletzt ein paar Bemerkungen betreffs einiger der Phänomene, die während der Arbeit mit diesen Substanzen wahrgenommen werden konnten. Der starke Zusammenhang zwischen den die Substanzen aufbauenden Elementen, wie er sich beim Ultrazentrifugieren besonders in der für freie Pektine oft ungemein scharfen Grenze zwischen Lösung und Lösungsmittel bemerkbar macht, die Quellungseffekte der Diffusionsprozesse, die hohe Viskosität, das Filmbildungsvermögen usw. — das alles trägt dazu bei, daß man sich fragt: Handelt es sich hier wirklich um freie Partikeln? In einem Vortrag „Ultrastruktur des Plasmas und der Plasmaprodukte" unterscheidet Frey-Wyssling[18]) zwischen den Dispersionen der klassischen Kolloidchemie und etwas, was er Durchdringungsstrukturen nennt. Diese Durchdringungsstrukturen unterscheiden sich von den Dispersionen dadurch, daß ihre Bausteine extrem stab- oder fadenförmig sind. Sie berühren oder überkreuzen sich an bestimmten Punkten, die Frey-Wyssling Haftpunkte nennt. Während beim Übergang von submikroskopischen zu amikroskopischen Teilchengrößen der kolloide Charakter der Dispersoide verloren geht und molekulare Lösungen entstehen, bleiben dagegen bei diesem Übergang bei den Biokolloiden die kolloiden Eigenschaften bestehen, da eine Dimension der Fadenmoleküle übermolekular bleibt (Makromoleküle nach Staudinger). Auch eine im Gebiet der submikroskopischen Teilchengrößen angenommene Gerüststruktur bleibt bei diesem Übergange erhalten, nur bestehen deren Balken nicht mehr aus Bündeln von Kettenmolekülen, sondern aus einzelnen Molekülfäden, das Mizellargerüst ist zu einem Molekulargerüst geworden. Die Haftpunkte eines solchen Gerüsts können nach Frey-Wyssling vielerlei Art sein, und unter diesen mögen hier nur erwähnt werden: quellungsempfindliche, heteropolare Kohäsionsbindungen zwischen dipolartigen Gruppen, z. B. zeitlicher Zusammenhalt der Kohlehydratketten von Zellulose und Stärke.

Es fragt sich, könnte nicht etwas Ähnliches, eine Art Molekulargerüst, wenigstens in Lösung der freien Pektine gedacht werden, als Erklärung des augenscheinlichen Zusammenhaltes der Pektinelemente? Die Strömungsdoppelbrechungs-Erscheinungen könnten ja als Folge einer Streckung der Elemente, trotz gewisser Haftpunkte, erklärt werden.

* * *

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Rockefeller- und der Wallenberg-Stiftung ausgeführt.

Der Verfasser möchte Herrn Professor Svedberg für sein reges Interesse, das er daran nahm, herzlichst danken. Herrn Mag. Nils Gralén danke ich für viele wertvolle Ratschläge, die er mir bei der Durchführung zukommen ließ.

[18]) Frey-Wyssling, Arch. exper. Zellforschg 22, 477 (1939).

Aus dem technisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin.

Über das Verhalten von Stärkelösungen bei extrem hohen Verschiebungsgeschwindigkeiten.

Von W. Seck und G. Fischer (Berlin-Dahlem).

(Eingegangen am 22. November 1939)

Einleitung.

Aus zahlreichen Untersuchungen über das viskosimetrische Verhalten von Stärkelösungen wissen wir, daß Zähigkeit und Geschwindigkeitsgefälle nicht in der für normale Flüssigkeiten gültigen linearen Beziehung zueinander stehen. Hatschek[1]) und später Röthlin[2]) stellten fest, daß beim Strömen von Stärkelösungen in Kapillaren die von dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz geforderte Beziehung:

$$\text{Druck} \cdot \text{Volumen} = \text{const.}$$

keine Gültigkeit hat. Wo. Ostwald[3]) und Tsuda[4]) zeigten, daß diese Abweichungen gesetzmäßig sind und der für strukturviskose Flüssigkeiten gültigen Ostwald-Waele'schen Beziehung gehorchen. In gleicher Weise haben Freundlich und Nitze[5]) Viskositätsanomalien an Stärkelösungen bei Verwendung von Zylinderapparaturen festgestellt, das heißt, die Ablenkung des beweglichen Zylinders stand nicht in dem theoretisch geforderten linearen Verhältnis zur Winkelgeschwindigkeit.

Es wurde also übereinstimmend phänomenologisch eine Abnahme der Zähigkeit mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle beobachtet, und zwar mit wachsendem Druck in der Kapillare einerseits und mit erhöhter Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Zylinders in Zylinderapparaturen anderseits.

Neben dieser bei den Viskositätsmessungen nur phänomenologisch in Erscheinung tretenden Zähigkeitsabnahme von Stärkekleistern wurde aber wiederholt auch eine tatsächliche Verringerung der Viskosität derselben beobachtet. So findet Haller[6]), daß bei wiederholtem Durchfließen ein und derselben Stärkelösung durch die Kapillare eines Viskosimeters die Viskosität derart abnimmt, daß unter gleichen Bedingungen zum 5. Durchfluß nur noch die Hälfte der Zeit gegenüber der Zeit des 1. Durchflusses benötigt wird. Neumann[7]) überträgt diese Verhältnisse in den technischen Maßstab und schlägt vor, die Viskosität von Stärkelösungen durch wiederholtes Umpumpen in Rohrsystemen zu erniedrigen. In beiden Fällen ist als mechanische Ursache für den viskosimetrischen Effekt die durch die laminare Strömung bedingte Verschiebungsgeschwindigkeit der Stärketeilchen — sei es in der Kapillare der Meßapparatur, sei es im Rohrsystem der Praxis — anzusehen.

An Stelle der laminaren Strömung als mechanische Ursache für die Viskositätsabnahme kann aber auch die konzentrische Verschiebung von Flüssigkeitsringen treten, wie dies theoretisch bei den Rotationsviskosimetern erfaßt wurde und praktisch beim Rühren des Stärkekleisters zur Auswirkung kommt. Den Einfluß des raschen Rührens von Stärkelösungen hat Malfitano[8]) beobachtet und die dabei festgestellte Viskositätsabnahme als „Deflokulation" bezeichnet. Heininger[9]) sieht in der Deflokulation einen physiko-chemischen Abbau, d. h. Desaggregationsvorgänge, die besonders anfangs mit sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen. Verfasser und Mitarbeiter[10]) konnten dagegen zeigen, daß es sich unter den mechanischen Bedingungen des Rührens nicht um einen Abbau, sondern lediglich um die Zerstörung der Strukturviskosität des betreffenden Systems handelt. Sie stellten fest, daß

1. Zähigkeitsabnahme von Stärkekleistern beim Rühren nur soweit stattfindet, als dem Anteil der Strukturviskosität an dem viskosimetrischen Gesamteffekt entspricht.
2. Phänomenologisch rein zähe Kleister auch beim Rühren keinen Viskositätsverlust zeigen.

Dies gilt für solche Verschiebungsgeschwindigkeiten, wie sie bei normalen Rührvorgängen auftreten. Anders liegen die Verhältnisse jedoch, wenn Stärkekleister solchen Verschiebungsgeschwindigkeiten ausgesetzt werden, die weit oberhalb der bei normalen Rührvorgängen erreichbaren Werte liegen. Hier findet, wie der eine von uns[11]) festgestellt hat, nicht nur eine Zer-

[1]) E. Hatschek, Kolloid-Z. **13**, 88 (1913).
[2]) E. Röthlin, Biochem. Z. **98**, 34 (1919).
[3]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 157 (1925).
[4]) S. Tsuda, Kolloid-Z. **45**, 325 (1928).
[5]) H. Freundlich und H. Nitze, Kolloid-Z. **41**, 206 (1927).
[6]) R. Haller, Melliands Textilber. **7**, 239 (1926).
[7]) G. Neumann, Melliands Textilber. **13**, 251 (1932).
[8]) G. Malfitano und A. Moschhoff, Bull. Soc. chim. **11**, 606 (1912).
[9]) H. Heininger, Kolloid-Beih. **35**, 1 (1932).
[10]) W. Seck, F. Dittmar und H. Blume, Kolloid-Z. **63**, 347; **64**, 86 (1933).
[11]) W. Seck, Melliands Textilber. **17**, 147 (1936).

störung der Strukturviskosität statt, sondern darüber hinaus eine wesentliche Abnahme der reinen, dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz folgenden Zähigkeit.

Es war Zweck der vorliegenden Arbeit, das Verhalten von Stärkelösungen unter solchen extremen Bedingungen kennenzulernen.

Theoretisches.

Als geeignete Apparatur, um das notwendige hohe Geschwindigkeitsgefälle zu erzeugen, benutzten wir eine Hurrell'sche Kolloidmühle[12]). Diese erschien uns deswegen besonders geeignet, weil sie in ihrem konstruktiven Aufbau den zur Viskositätsmessung benutzten Zylinderapparaturen entspricht und daher leichter als andere Kolloidmühlen einer theoretischen Behandlung zugänglich ist.

Wie bei den Zylinderapparaten besteht das Prinzip der Hurrell'schen Kolloidmühle darin, daß die Flüssigkeit in einem durch 2 konzentrische Zylinder gebildeten Spalt Scherkräften ausgesetzt wird. Diese Scherkräfte werden dadurch erzeugt, daß — wie in Fig. 1 wiedergegeben —

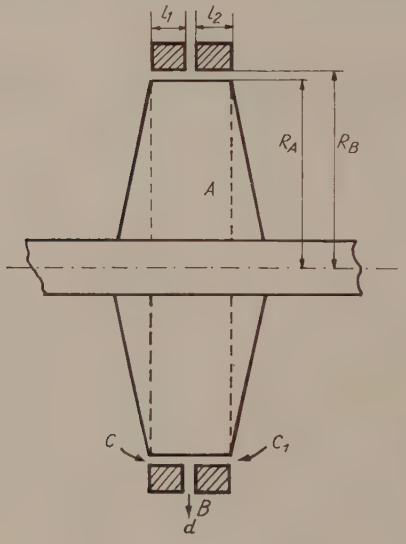


Fig. 1

der Rotor A mit dem Radius R_A in dem durch den Stator B gebildeten ringförmigen Gehäuse mit dem Innendurchmesser $2 \cdot R_B$ mit hoher Winkelgeschwindigkeit rotiert. Der dadurch gebildete Spalt hat eine Weite von $R_B - R_A$ und eine wirksame Länge von $l_1 + l_2 = L$. Die Flüssigkeit tritt bei c, c_1 in den Spalt ein und verläßt diesen bei d.

Bezüglich des zur Erzeugung der hohen Winkelgeschwindigkeit notwendigen Drehmomentes sowie des in dem Spalt herrschenden Geschwindigkeitsgefälles gelten nunmehr die gleichen Überlegungen, wie sie für die theoretische Behandlung der Rotationsviskosimeter angestellt wurden. Wegen der Ableitungen sei daher auf die diesbezügliche Literatur verwiesen[13]). Aus diesen Ableitungen ergibt sich für das Drehmoment M die Gleichung

$$M = 2 \cdot \pi r L \cdot \eta \cdot r \frac{dw}{dr} \cdot r = 2 \cdot \pi L \eta \cdot r^3 \cdot \frac{dw}{dr}, \quad (1)$$

worin w die auf dem Radius r herrschende Winkelgeschwindigkeit bedeutet. Durch Integration wird erhalten:

$$-\frac{M}{r^2} = 4 \cdot \pi L \eta w + C. \quad (2)$$

Hierbei ist allerdings die Annahme gemacht, daß, wie dies bei den Rotationsviskosimetern der Fall ist, der äußere Zylinder sich dreht und der innere ruht, d. h. daß mit zunehmendem r die Winkelgeschwindigkeit w ebenfalls zunimmt. Im Hurrell'schen Apparat dagegen dreht sich der innere Zylinder (Rotor A) und der äußere ruht (Stator B), so daß mit steigendem r die Winkelgeschwindigkeit w abnimmt. Für den vorliegenden Fall wird daher die linke Seite der Gleichung (2) positiv; ebenso müssen wir auch zur Bestimmung der Integrationskonstanten dem Rotationsviskosimeter gegenüber reziproke Werte annehmen. Es ist dann

$$w = \Omega \text{ für } r = R_A \text{ und}$$
$$w = 0 \text{ für } r = R_B,$$

wobei Ω die konstante Winkelgeschwindigkeit des Rotors bedeutet. Daraus ergibt sich die Integrationskonstante

$$C = \frac{M}{R_B^2} \quad (3)$$

und das Drehmoment ist

$$M = 4 \pi \eta L \cdot \frac{R_A^2 \cdot R_B^2}{(R_B^2 - R_A^2)} \cdot \Omega. \quad (4)$$

Die Gleichung (4) gibt nunmehr die betrieblichen Verhältnisse der Hurrell'schen Apparatur wieder. Bei der Ableitung der Gleichung (1) wird bekanntlich eine Gleichgewichtsbedingung angenommen, bei der das Moment, das die Bewegung aufrecht hält, dem durch Reibungswiderstand hervorgerufenen Moment gleich ist. Angewandt auf die Hurrell'sche Apparatur bedeutet

[12]) A. Kuhn, Wörterbuch der Kolloidchemie (Dresden und Leipzig 1932), 78.

[13]) E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1929), 30.

M daher diejenige Kraft, die notwendig ist, um dem Rotor die Winkelgeschwindigkeit Ω zu erteilen.

Praktisch wird dieser Kraftbedarf allerdings nicht mit dem theoretisch ermittelten übereinstimmen; und zwar aus folgenden Gründen: Zunächst hat Gleichung (4) nur Gültigkeit für reibungslosen Lauf der Maschine. Infolge der konstruktiv bedingten Reibung beim Leerlauf der Maschine wird jedenfalls ein höherer Kraftbedarf zur Erzeugung der vorgeschriebenen Winkelgeschwindigkeit notwendig sein. Außerdem entspricht bei der Hurrell'schen Apparatur der Faktor L nicht den der Gleichung (4) zugrunde liegenden theoretischen Erfordernissen, da zur Gültigkeit der Gleichung der Einfluß der freien Endflächen des Spaltes, d. h. die Eintritts- und Austrittsfläche, bei c, c_1 und d der Fig. 1 eliminiert werden müßte. Wenn auch, wie aus diesen Erwägungen hervorgeht, eine theoretische Übereinstimmung gemäß der Gleichung (4) nicht erwartet werden darf, so gibt diese doch die betrieblichen Verhältnisse der Hurrell'schen Kolloidmühle in anschaulicher Weise wieder.

Zunächst sieht man, daß Spaltbreite L, Winkelgeschwindigkeit Ω und die Viskosität der zu behandelnden Lösung in linearer Abhängigkeit von M stehen. Das heißt, daß beispielsweise doppelte Viskosität der Lösung den doppelten Kraftbedarf zur Erhaltung der ursprünglichen Winkelgeschwindigkeit erfordert. Von wesentlichem Einfluß auf M ist der Durchmesser des Rotors und die Spaltweite. Nimmt man einen unendlich engen Spalt an, so kann $R_A^2 \cdot R_B^2 = R^4$ gesetzt werden. Das heißt der Kraftbedarf wächst mit der 4. Potenz des Radius. Ebenso besteht keine lineare Abhängigkeit von der Spaltweite, sondern der Kraftbedarf ist von der Differenz der Quadrate des inneren und äußeren Radius abhängig, die allerdings nur wenig von der linearen Abhängigkeit abweicht.

Es ist nun von Interesse, die auf die in dem Spalt sich befindlichen Lösung einwirkenden Kräfte kennenzulernen. Der sich drehende Rotor erzeugt dem feststehenden Rotor gegenüber ein Geschwindigkeitsgefälle, das sich den dazwischen liegenden Stärketeilchen mitteilt. Für jedes auf einem der konzentrischen Flüssigkeitsringe liegenden Stärketeilchen gilt dann $r \cdot \frac{dw}{dr}$, und das Geschwindigkeitsgefälle über die ganze Fläche könnte dann durch Gleichsetzung der den Ausdruck $r \cdot \frac{dw}{dr}$ enthaltenden Gleichung (1) mit Gleichung (4) erfaßt werden.

Praktisch wäre die Auswertung einer solchen Gleichung jedoch nur dann möglich, wenn das Geschwindigkeitsprofil der sich gegeneinander verschiebenden konzentrischen Flüssigkeitsringe bekannt wäre. Die Diskussion dieses Geschwindigkeitsprofils bereitet aber schon bei den geringen Winkelgeschwindigkeiten der Rotationsviskosimeter erhebliche Schwierigkeiten [vgl. Reiner[14])], so daß es unmöglich erscheint, für die sich bei dem extrem hohen Geschwindigkeitsgefälle bis zur Turbulenz steigernden Massenverschiebungen ein mathematischen Gesetzmäßigkeiten gehorchendes Geschwindigkeitsprofil abzuleiten.

Es soll daher erlaubt sein, als einfachste Darstellung für das Geschwindigkeitsprofil die Gerade zu wählen, die ja die erste Annäherung für jede nichtlineare Funktion bedeutet. Unter dieser Voraussetzung ist eine einfache Ableitung für das Geschwindigkeitsgefälle G möglich, wie dies zuerst von Freundlich und Schalek[15]) für das Couette'sche Viskosimeter angegeben wurde. Entsprechend der von diesen Autoren gemachten Annahme setzen wir die maximale Strömungsgeschwindigkeit eines konzentrischen Flüssigkeitsringes im Spalt der Hurrell'schen Apparatur der Umfangsgeschwindigkeit des Rotors gleich und nehmen anderseits an, daß die sich unmittelbar am Stator befindlichen Flüssigkeitsteilchen wie dieser in Ruhe befinden. Dann gilt für die maximale Strömungsgeschwindigkeit

$$C = R_A \cdot \Omega \tag{5}$$

und entsprechend Fig. 2 für das Geschwindigkeitsgefälle

$$G = \operatorname{tang} \alpha = \frac{C}{R_B - R_A} = \frac{R_A \cdot \Omega}{R_B - R_A}. \tag{6}$$

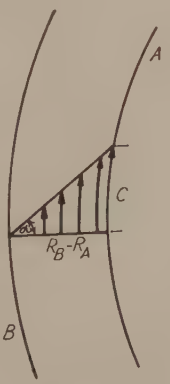


Fig. 2

[14]) J. Reiner, Kolloid-Z. **43**, 1 (1927).
[15]) H. Freundlich und E. Schalek, Z. physik. Chem. **108**, 153 (1924).

Wird Ω in Winkelgraden ausgedrückt, so muß die rechte Seite durch 57,3 (360:2 π) geteilt werden.

Die Gleichung (6) ermöglicht nun, Angaben über die in dem Spalt auftretenden Verschiebungsgeschwindigkeiten zu machen. Diese Verschiebungsgeschwindigkeit ist in ihrem Wert unabhängig von der Zähigkeit der betreffenden Lösung, da η in der Gleichung nicht erscheint. Das Geschwindigkeitsgefälle wächst direkt proportional mit der Umfangsgeschwindigkeit des Rotors und umgekehrt proportional mit der Spaltweite. Zahlenmäßig wird ein mittleres Geschwindigkeitsgefälle für die in dem experimentellen Teil wiedergegebenen Versuchsbedingungen erhalten von:

$$G = \frac{75{,}00 \cdot 360}{(75{,}12 - 75{,}00) \cdot 10^{-2} \cdot 57{,}3} = 3{,}9 \cdot 10^5\ \text{sec}^{-1}. \quad (7)$$

Dieses in der Hurrell'schen Apparatur erzeugte Geschwindigkeitsgefälle von $3{,}9 \cdot 10^5$ sec^{-1} ist als außerordentlich hoch zu bezeichnen, wenn man bedenkt, daß in Rotationsviskosimetern bei allerdings viel geringerer Winkelgeschwindigkeit von 10—140 Winkelgraden/sec Werte für G von 1,92—26,88 erhalten werden [loc. cit.[15])]. Es konnte daher mit Recht erwartet werden, daß durch die Hurrell'sche Apparatur Wirkungen erzielt werden, die weder bei viskosimetrischen Messungen noch bei normalen Rührvorgängen zu erreichen sind.

Experimentelles.

Die von uns benutzte Hurrell'sche Apparatur hatte nachfolgende Abmessungen:

Radius des Rotors $R_A = 75{,}00$ mm,
Radius des Stators $R_B = 75{,}12$ mm,
Spaltbreite $l_1 + l_2 = L = 0{,}12$ mm,
Winkelgeschwindigkeit $\Omega = \frac{360^0}{10^{-2}\ \text{sec}}$, was einer Umdrehungszahl von 6000 Umdrehungen/Min. entspricht.

Zur Erreichung dieser konstanten Winkelgeschwindigkeit wurde die Apparatur mit einem 8 PS-Elektromotor angetrieben. Der tatsächliche Kraftverbrauch war selbst bei den zähesten der zu behandelnden Lösungen wesentlich geringer und betrug etwa 4 PS. Der Antriebsmotor wurde deswegen überdimensioniert, damit auch bei wechselnder Beanspruchung eine konstante Winkelgeschwindigkeit beibehalten werden konnte. Im übrigen wurde diese während der Versuche wiederholt mit Hilfe eines Tachometers kontrolliert.

Zur Bestimmung der Viskosität der Stärkelösungen vor und nach der mechanischen Behandlung wurde ein Höppler-Viskosimeter verwendet. Die erhaltenen Viskositätswerte sind in Centipoise (cp) angegeben. Es war Zweck der vorliegenden Untersuchungen, lediglich den Einfluß der hohen Verschiebungsgeschwindigkeit auf die betreffende Stärkelösung festzustellen. Es soll daher absichtlich vermieden werden, den Einfluß der Strukturviskosität bei den Messungen zu untersuchen und zu diskutieren. Immerhin mußte der Faktor wenigstens insofern in Betracht gezogen werden, als er die Meßergebnisse beeinflussen konnte. Bekanntlich nimmt die Fallzeit der Kugel im Höppler-Viskosimeter bei wiederholtem Messen ein und derselben strukturviskosen Lösung stetig ab, um einem Endwert zuzustreben. Wir haben diesen Endwert den Berechnungen des absoluten Viskositätswertes zugrunde gelegt, ohne damit sagen zu wollen, daß damit der strukturmäßig bedingte Anteil der Viskosität ausgeschaltet und der betreffende Wert die reine Zähigkeit der Lösung angibt. Die beiden folgenden Beispiele geben an, in welcher Weise diese Messungen verlaufen sind:

1. Kartoffelstärke 5proz. (ber. auf Trockensubstanz).

Temperatur 70° C.

Kugel Nr. V (Kugelfaktor $f = 75$ für s der untersuchten Lösung = 1,03).

1.	Messung	Fallzeit	18,5 sec	
2.	„	„	14,7 „	
3.	„	„	14,0 „	
4.	„	„	13,4 „	Endwert
5.	„	„	13,3 „	13,0 sec
6.	„	„	13,2 „	Viskosität
7.	„	„	13,0 „	$13{,}0 \cdot 75$
8.	„	„	13,2 „	$= 975{,}0$ cp
9.	„	„	13,1 „	
10.	„	„	13,0 „	
11.	„	„	13,0 „	

2. Maisstärke 5proz. (ber. auf Trockensubstanz).

Temperatur 70° C.

Kugel Nr. IV (Kugelfaktor $f = 8{,}3$ für s der untersuchten Lösung = 1,03).

1.	Messung	Fallzeit	28,9 sec	Endwert
2.	„	„	28,6 „	28,4 sec
3.	„	„	28,4 „	Viskosität
4.	„	„	28,4 „	$28{,}4 \cdot 8{,}3$
5.	„	„	28,4 „	$= 235{,}7$ cp

Es wurden folgende Stärkesorten untersucht:

A. Wurzelstärken.
   1. Kartoffelstärke aus Tuberosum solanum.
   2. Maranta- (Westindische Arrowroot-) Stärke aus Maranta arundinacea L.
   3. Maniok- (Cassave-) Stärke aus Manihot utilissima P.

B. Samenstärken.
   1. Maisstärke aus Zea Mays L.
   2. Reisstärke aus Oryza sativa L.
   3. Weizenstärke aus Triticum vulgare.

C. Stammstärke.
   Sagostärke aus Metroxylon Sagu.

In der nachfolgenden Tabelle I sind Aussehen (Farbe) und Wassergehalt der unverquollenen Stärken sowie deren Quellungstemperaturen angegeben:

Tabelle I.

Stärkeart	Farbe	Wassergehalt in Proz.	Quellungstemperatur in °C
Kartoffel	weiß	18,0	66
Maranta	schwach gelb	14,9	82
Maniok	rein weiß	13,7	72
Mais	gelblich	14,0	72
Reis	rein weiß	12,3	78
Weizen	rein weiß	11,4	81
Sago	rötlich gelb	15,1	74

Zur Herstellung der Stärkelösungen wurden die auf Trockensubstanz bezogenen Mengen der betreffenden Stärke in dem zur Quellung dienenden Wasser in der Kälte suspendiert und die Suspension unter stetem Rühren auf 95° C erhitzt. Dabei befand sich die Masse in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben. Zur Erhitzung diente ein Chlorkalziumbad mit einer Badtemperatur von 112° C. Sofort nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde die Stärkelösung auf 70° C abgekühlt und in der Hurrell'schen Apparatur unter den oben angegebenen Bedingungen behandelt. Die Viskositätswerte der Stärkelösungen vor und nach der mechanischen Behandlung sind in der Tabelle II wiedergegeben.

Wie die Versuche zeigen, findet unter dem Einfluß der angewandten hohen Verschiebungsgeschwindigkeit in allen Fällen eine wesentliche Viskositätsabnahme statt. Der Betrag dieser Abnahme unterliegt bei den verschiedenen Stärkearten starken Schwankungen (56,3—98,0 Proz.). Dieses verschiedenartige Verhalten wird verständlich, wenn die Vorgänge von quellungsanalytischen Gesichtspunkten aus betrachtet werden.

Tabelle II.

Behandlungstemperatur 70° C.
Durchflußgeschwindigkeit 5 Liter/h[16]).
Konzentration der Stärkelösung 5 Proz.

Stärkeart	Viskosität in cp vor der Behandlung	Viskosität in cp nach der Behandlung	Viskositätsabnahme in cp	Viskositätsabnahme in Proz.
Kartoffel	975,0	19,1	955,9	98,0
Maranta	389,0	14,4	374,6	96,3
Maniok	547,5	20,9	526,6	96,2
Mais	235,7	18,3	217,4	92,2
Reis	375,0	30,8	344,2	91,8
Weizen	44,0	17,1	26,9	61,1
Sago	16,7	7,3	9,4	56,3
Sago (72°)[17]) . .	39,8	6,8	33,0	83,0
Sago (72/95°)[18]) .	39,8	6,0	33,8	84,9

Kartoffel-, Maranta- und Maniokstärke sind als Vertreter der Wurzelstärken durch stark hydrophiles Verhalten oberhalb der Quellungstemperatur ausgezeichnet. Korngröße und absoluter Betrag der Quellungstemperatur scheinen mit diesem Hydratationsvermögen in keinem ursächlichen Zusammenhang zu stehen; denn die drei genannten Vertreter der Wurzelstärken besitzen durchaus verschiedene Korngrößen und innerhalb weiter Grenzen schwankende Quellungstemperaturen (66°—82° C). Trotzdem stimmen sie in ihrem quellungsanalytischen Verhalten, das durch besonders starke Wasseraufnahme und damit verbundener Volumenzunahme des Kornes gekennzeichnet ist, untereinander überein. Diese Volumenzunahme führt über ein Maximum im Bereich der Quellungstemperatur zum schließlichen Zerfall des Kornes, d. h. zur Verquellung. Ein Maß für den Grad der Hydratisierung ist demnach die intermediäre Volumenzunahme des zwar gequollenen, aber noch nicht verquollenen Stärkekornes. Unter diesen Gesichtspunkten zeigen Wurzelstärken übereinstimmend ein außerordentlich großes Quellungsvermögen, entsprechend der Volumenzunahme im Bereich der Quellungstemperatur. Wie erheblich diese Volumenzunahme ist, geht aus Bild 1 und 2 hervor, während Bild 3 die durch die Verquellung bedingte Wieder-

[16]) Die Durchflußgeschwindigkeit kann durch Drosseln des Auslaufes der Apparatur geregelt werden. Im vorliegenden Fall wurde eine niedrige Durchflußgeschwindigkeit gewählt, um durch lange Verweilzeit der zu behandelnden Lösung in dem Spalt der Apparatur eine maximale Wirkung zu erzielen.

[17]) Aus nachfolgend zu erörternden Gründen wurde bei diesem Versuch die Lösung der Sagostärke nur auf 72° C erhitzt.

[18]) Die auf 72° C erhitzte Sagostärkelösung wurde mechanisch behandelt, sodann auf 95° C erhitzt und nach dem Abkühlen auf 70° C gemessen.

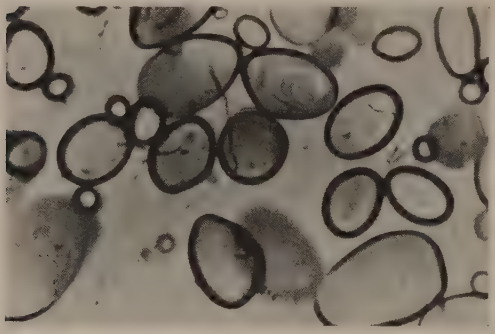


Bild 1. Ungequollenes Korn.

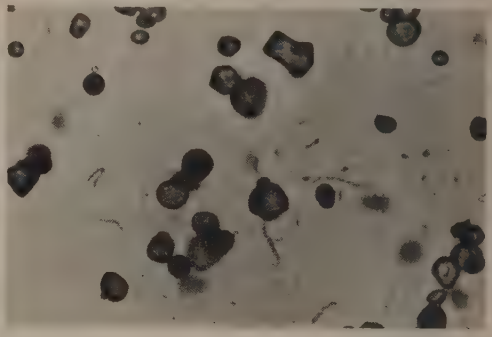


Bild 4. Ungequollenes Korn.

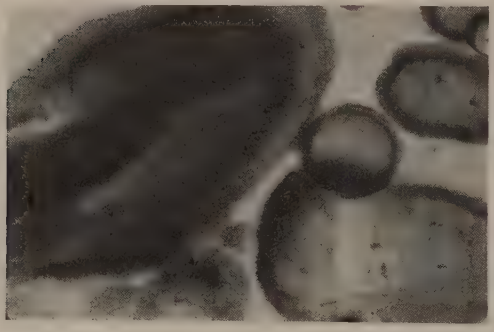


Bild 2. In Quellung befindliches Korn (Temp. 66° C).

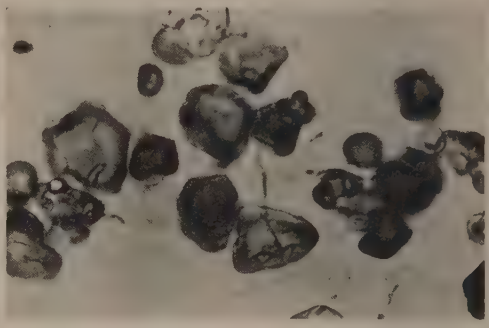


Bild 5. In Quellung befindliches Korn (Temp. 72° C).

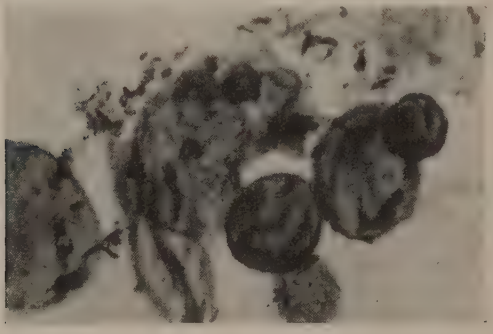


Bild 3. Verquollenes Korn (Temp. 95° C).

Kartoffelstärke.

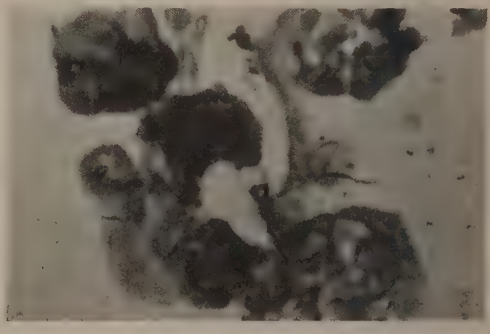


Bild 6. Verquollenes Korn (Temp. 95° C).

Maisstärke.

abnahme des Volumens und den darauf folgenden Zerfall des Kornes sichtbar macht. Die Bilder 1—3 beziehen sich auf Kartoffelstärke. Das gleiche quellungsanalytische Verhalten zeigen außer Kartoffelstärke die auf gleiche Weise untersuchten Maranta- und Maniokstärken.

Grundsätzlich verschieden davon verhalten sich die Vertreter der Samenstärken, und zwar Mais-, Reis- und Weizenstärke. Diese zeigen übereinstimmend ein wesentlich geringeres Quellungsvermögen, gekennzeichnet durch geringere Volumenzunahme des Kornes im Bereich der Quellungstemperatur. Auch hier erfolgt, wie die Bilder 4, 5 und 6 an Maisstärke zeigen, Volumenzunahme und nachfolgender Zerfall des Kornes, ohne daß jedoch das intermediäre Maxi-

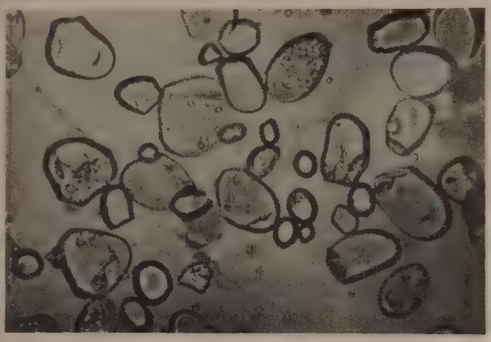


Bild 7. Ungequollenes Korn.

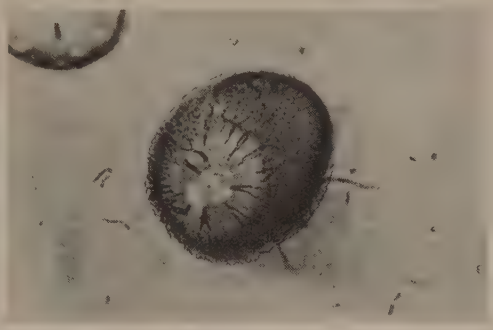


Bild 8. Korn zu Beginn der Quellung (Temp. 74° C).

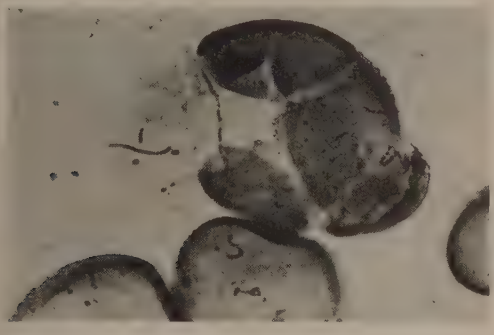


Bild 9. In Quellung befindliches Korn (Temp. 74° C).

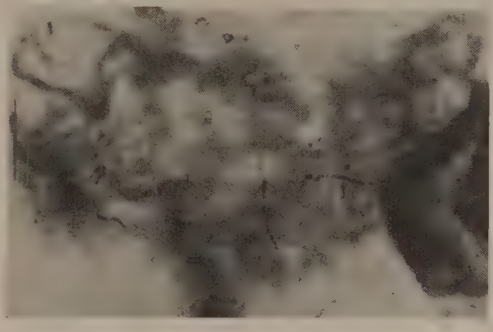


Bild 10. Verquollenes Korn (Temp. 95° C).

Sagostärke.

malvolumen des Kartoffelstärkekornes im Entferntesten erreicht wird.

Ein sowohl von den Wurzelstärken als auch Samenstärken unterschiedliches Verhalten zeigt Sagostärke als Vertreter der Stammstärken. Die erste Phase der Quellung stimmt weitgehend mit dem Verhalten der Wurzelstärken überein. Ebenso wie bei Kartoffelstärke beobachtet, erfolgt die Quellung der Sagostärke unter starker Volumenzunahme. Die Oberflächenbeschaffenheit des Kornes in seinem maximalen Quellungszustand deutet aber schon an, daß der Weiterverlauf der Quellung ein anderer sein muß. Während die Oberfläche bei Kartoffelstärke (vgl. Bild 2) zusammenhängend und ohne erkennbare Struktur ist, zeigt das gequollene Korn der Sagostärke an der Oberfläche deutlich sichtbare Risse und Sprünge, die als Vorläufer eines völligen Kornzerfalls aufgefaßt werden können (Bild 8). In der Tat geht die Verquellung und damit die Zerstörung des Kornindividuums unvergleichlich viel rascher vor sich, als bei allen anderen untersuchten Stärkearten. Schon im Bereich per Quellungstemperatur beginnt der Zerfall (Bild 9), der mit Erhöhung der Temperatur mehr und mehr vollständig wird und zur restlosen Zerstörung des Kornindividuums führt, wie dies aus Bild 10 hervorgeht. Dieser völlige Zerfall nach vorübergehender starker Volumenzunahme im Quellungsstadium ist ein bemerkenswerter Unterschied der Sagostärke gegenüber den Wurzel- und Samenstärken.

Das im Vorangegangenen erörterte quellungsanalytische Verhalten der verschiedenen Stärkearten findet nunmehr seinen Ausdruck in dem Verhalten dieser Stärken unter dem Einfluß der angewandten extrem hohen Verschiebungsgeschwindigkeiten:

1. Außerordentlich empfindlich gegenüber der mechanischen Behandlung sind die Wurzelstärken (Viskositätsverlust 96—98 Proz.). Diese Wurzelstärken sind aber gleichzeitig durch großes Kornvolumen im Quellungsstadium gekennzeichnet.

2. Weniger empfindlich gegenüber der mechanischen Behandlung sind die Samenstärken

(Viskositätsverlust 61—92 Proz.). Dem entspricht im quellungsanalytischen Verhalten eine geringere Volumenzunahme des quellenden Kornes.

3. Den geringsten viskosimetrischen Effekt bei hohen Verschiebungsgeschwindigkeiten zeigt gequollene Sagostärke (Viskositätsverlust 56 Proz.). Demgegenüber steht der rasche und vollständige Kornzerfall während der Quellung. Wird dieser Kornzerfall durch Unterbrechung des Quellungsvorganges aufgehalten, und zwar dadurch, daß das Stärke/Wasser-System nur auf 72° C erhitzt wird, so wird die Sagostärke empfindlicher gegenüber der mechanischen Behandlung (Viskositätsverlust 83 Proz.).

Aus dieser Übersicht geht somit eindeutig hervor, daß das viskosimetrische Verhalten der Stärke gegenüber der mechanischen Behandlung mit dem Quellungsvorgang der betreffenden Stärkeart in engem Zusammenhang steht. Die Ausbildung eines großen Kornvolumens im Quellungsverlauf führt zu hoher Viskositätsempfindlichkeit (Wurzelstärken), während bei weniger ausgeprägter intermediärer Volumenzunahme des quellenden Kornes (Samenstärken) oder bei vorzeitigem und weitgehendem Zerfall des Kornes (Stammstärke) auch der viskosimetrische Effekt der mechanischen Behandlung geringer ist.

Die mechanische Behandlung beseitigt somit quellungsanalytisch bedingte Unterschiede, und zwar dadurch, daß sie bei stark gequollenen Systemen stärker wirkt als bei geringerer Quellung. Dies wird deutlich durch den Vergleich der Viskositätswerte einzelner Stärkearten unter sich. Während diese Werte bei unbehandelten Stärken bis zum etwa 60fachen des niedrigsten Wertes schwanken, liegen die Viskositätswerte der mechanisch behandelten Stärken innerhalb eines engen Bereiches vom 5fachen des niedrigsten Wertes.

Dieser viskosimetrische Ausgleich durch mechanische Behandlung und die damit verbundene Zurückführung des Stärke/Wasser-Systems auf seine natürliche, durch überlagerte Quellungsphänomene nicht beeinflußte Zähigkeit, ist zweifellos für die kolloidchemische Untersuchung von Stärkelösungen überhaupt von Bedeutung. Denn der rein quellungsanalytisch bedingte Anteil an der Gesamtviskosität ist, wie die vorstehende Arbeit gezeigt hat, doch zu groß und bei den einzelnen Stärkearten zu verschieden, als daß man ihn bei Untersuchungen dieser Art unberücksichtigt lassen könnte.

Zusammenfassung.

1. Die Hurrell'sche Kolloidmühle als Apparatur zur Erzeugung extrem hoher Verschiebungsgeschwindigkeiten wird theoretisch behandelt.

2. Lösungen verschiedener Stärkearten, und zwar Vertreter der Wurzel-, Samen- und Stammstärken werden extrem hohen Verschiebungsgeschwindigkeiten von $3{,}9 \cdot 10^5$ sec^{-1} ausgesetzt.

3. Es wird festgestellt, daß in allen Fällen hohe Viskositätsverluste (bis 98 Proz. der ursprünglichen Viskosität) infolge der mechanischen Behandlung eintreten.

4. Die Höhe des Viskositätsverlustes kann mit dem quellungsanalytischen Verhalten der betreffenden Stärkeart in Zusammenhang gebracht werden.

5. Den stärksten Viskositätsverlust erleiden solche Lösungen, in denen die Stärke während des Quellungsverlaufes intermediär das größte Kornvolumen bei gleichzeitiger Stabilität des Kornes annimmt.

6. Der Viskositätsunterschied der einzelnen Stärkearten verschwindet weitgehend infolge der mechanischen Behandlung. Dieser viskosimetrische Ausgleich kann als Zurückführung auf die natürliche Viskosität der Stärke, unbeeinflußt durch quellungsphänomenologische Vorgänge aufgefaßt werden.

Aus dem Laboratorium der Stärkefabrik Kyritz/Prignitz.

Messungen der Strukturviskosität an verschiedenartigen Kartoffelstärkeprodukten.

Von H. Geinitz (Kyritz). (Eingegangen am 2. November 1939)

Es ist seit langem bekannt, daß die Lösungen einer großen Zahl lyophiler Kolloide dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz nicht gehorchen, sondern erhebliche Abweichungen davon zeigen können. Dieses gelösten lyophilen Kolloiden eigentümliche Verhalten zeigt sich beim Messen der Zähigkeit ihrer Lösungen, und zwar in einem Ansteigen der Viskositätswerte bei kleiner werdenden Fließgeschwindigkeiten. Bei normalen Newtonschen Flüssigkeiten wird ein Anstieg der Viskositätswerte mit abnehmendem Druck nicht beobachtet; hier bleibt das Produkt aus Druckgefälle und Fließgeschwindigkeit konstant. Ein wesentlicher Grund für das abweichende Verhalten lyophiler Kolloide ist in der Ausbildung von Strukturelementen, die untereinander in Wechsel-

wirkung stehen, zu suchen. Dieses den genannten Kolloiden charakteristische Strömungsgebiet ist nach einem Vorschlag von Wo. Ostwald als Strukturviskosität bezeichnet worden.

Im folgenden werden einige Ergebnisse über Strukturviskositätsmessungen an verdünnten Stärkekleistern, hergestellt aus den verschiedenartigsten Kartoffelmehlsorten und Stärkepuddingmehl, mitgeteilt. Hierzu sei bemerkt, daß man sich schon von anderer Seite früher mit Viskositätsmessungen an Stärkekleistern, speziell solchen aus Kartoffelstärke befaßte, wie z. B. aus den Arbeiten von E. Hatschek[1]), E. Rothlin[2]), R. Heß[3]), F. D. Farrow und G. M. Lowe[4]), Wo. Ostwald[5]), S. Tsuda[6]), H. R. Kruyt[7]), H. Freundlich und E. Nitze[8]), G. G. Pierson[9]) u. a.[10]) hervorgeht. Die genannten Autoren prüften entweder die von Wo. Ostwald[11]) über die quantitative Erfassung der Strukturviskosität aufgestellten Gleichungen, oder sie untersuchten Stärkekleister verschiedener Stärkearten, denen Elektrolyte zugesetzt waren.

In vorliegender Arbeit hingegen soll zunächst die Frage beantwortet werden, ob alle beliebigen verdünnten Stärkekleister, insbesondere die aus verschiedenen Kartoffelstärkesorten, Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz zeigen. Des weiteren war von Interesse, ob es mit Hilfe der Druckviskosimetrie möglich ist, eine Unterscheidung oder Kennzeichnung der in der Praxis anfallenden Stärkearten vorzunehmen. Um dies zu entscheiden, wurden nur Produkte der Stärkefabrik Kyritz aus der Kampagne 1938/39 und vergleichshalber lösliche Kartoffelstärke der Firma E. Merck untersucht. Außerdem wurde die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur sowie vom Alter gemessen.

Versuchsausführung:

Um vergleichbare Meßergebnisse zu erzielen, war es wichtig, die Kleister unter möglichst gleichbleibenden Bedingungen (Erwärmen, Rühren, Abkühlen) herzustellen. Denn nach allgemeiner Erfahrung ist es auch bei Verwendung derselben Stärke und genauester Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln nicht möglich, Kleister von reproduzierbarer Viskosität zu erhalten. Von Jakob Blom und Agnete Back[12]) ausgeführte Versuche stützen diese Aussage.

Es wurde zunächst der Wassergehalt der zu untersuchenden Produkte bestimmt. Hierauf wurden 0,2proz. Kleister hergestellt, indem zu 100 ccm Wasser jedesmal die 0,2 g Trockensubstanz entsprechende Stärkemenge gegeben wurde. Diese Stärkesuspensionen wurden unter Rühren erhitzt und genau 2 Min. im Sieden gehalten. Nachdem auf die Versuchstemperaturen von 20 oder 40° abgekühlt und das während des Kochens verdampfte Wasser wieder ersetzt worden war, wurden einige ccm des gerade zur Untersuchung fertiggestellten Stärkesoles in ein „Tsuda"-Viskosimeter gefüllt[13]). Die Anordnung der Meßapparatur war die gleiche, wie sie auch von anderen Forschern benutzt wurde[14]) (Manometer, Flasche zum Druckausgleich, „Tsuda"-Viskosimeter, Thermostat).

Nach Anschluß des Viskosimeters an die Apparatur und einer bestimmten Verweilzeit desselben im Wasserbad von 20 oder 40° C wurden die einzelnen Messungen ausgeführt. Der Druck (p) wurde in cm Wassersäule und die Zeit (t) in sec abgelesen. Die Kapillardimensionen der bei den Untersuchungen verwendeten zwei Viskosimeter waren:

Viskosimeter V_1: $\varnothing$ = 0,672 mm,
l = 27,2 cm.
Viskosimeter V_2: $\varnothing$ = 0,6 mm,
l = 28,9 cm.

Die folgenden Tabellen I—X enthalten die mit Viskosimeter V_1 bei 20° gefundenen Zahlenwerte der auf Strukturviskosität untersuchten Produkte. Außerdem ist der Wassergehalt der Stärkeprodukte in Prozent, die Mehlsorte und die Einwaage, bezogen auf Trockensubstanz, angegeben. Zwecks Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte wurden die meisten Messungen doppelt ausgeführt. Beide Werte stehen in den Tabellen untereinander.

[1]) E. Hatschek, Kolloid-Z. **13**, 88 (1913).
[2]) E. Rothlin, Biochem. Z. **98**, 34 (1919).
[3]) R. Heß, Kolloid-Z. **27**, 154 (1920).
[4]) F. D. Farrow und G. M. Lowe, J. Text. Ind. **14**, 414 (1923).
[5]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 99, 157 (1925); **43**, 190 (1927).
[6]) S. Tsuda, Kolloid-Z. **45**, 325 (1925).
[7]) H. R. Kruyt, Kolloid-Z. **36**, 218 (1925).
[8]) H. Freundlich und E. Nitze, Kolloid-Z. **41**, 206 (1927).
[9]) G. G. Pierson, Kolloid-Z. **70**, 343 (1935).
[10]) Vgl. auch die Zusammenfassung bei M. Samec, Kolloidchemie der Stärke (Dresden und Leipzig 1927), 255; besonders 291 ff.
[11]) Wo. Ostwald, loc. cit.
[12]) Jakob Blom und Agnete Back, Z. physiol. Chem. **17**, 256 (1928).
[13]) S. Tsuda, loc. cit.
[14]) Wo. Ostwald und H. Malß, Kolloid-Z. **63**, 65 (1933); Wo. Ostwald und H. Roederer, Kolloid-Z. **82**, 174 (1938); H. Erbring und H. Geinitz, Kolloid-Z. **84**, H. 1 (1938) u. a.

In der ersten Spalte der Tabellen ist der Druck in cm Wassersäule eingetragen, mit dem das Sol durch die Kapillare gedrückt wurde. Die zweite Spalte enthält die Zeit, die die Flüssigkeit zum Durchfließen einer bestimmten Strecke benötigte, in der dritten schließlich steht das Produkt aus beiden Größen: $p \cdot t$.

Die $p \cdot t$-Werte, die als Maß für die Viskosität dienen können, sind bei Newton'schen Flüssigkeiten eine Konstante. Aus den angeführten Tabellen (III—X) erkennt man jedoch in den vorliegenden Fällen einen Anstieg dieser Werte. Die Ergebnisse in den Tabellen I und II, die aus Messungen an Wasser und löslicher Kartoffelstärke der Firma E. Merck, Darmstadt, gewonnen und vergleichshalber mit gemessen wurden, weichen nicht vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz ab.

Tabelle I. Wasser, 20°.

p	t	$p \cdot t$
64,40	31,4	2020
28,50	70,5	2010
28,40	70,8	2010
19,35	103,8	2010
10,60	189,0	2007
5,15	389,7	2009

Tabelle II. Merck „lösliche" Stärke, 12,52 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 20°.

80,40	25,8	2072
80,40	25,7	2065
57,55	35,5	2043
57,55	35,6	2049
35,50	57,6	2046
20,10	101,7	2047
8,90	229,4	2042
5,65	361,0	2041
3,00	687,0	2060

Tabelle III. Puddingmehl Nr. 100 vom 24. 1. 39, 15,04 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 20°.

77,45	42,1	3259
77,45	42,0	3248
53,85	62,0	3338
32,50	106,1	3447
17,95	200,5	3592
10,75	349,0	3760
6,85	584,0	4000
2,90	1595,0	4630

Tabelle IV. Puddingmehl Nr. 200 vom 24. 3. 39, 15,55 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 20°.

76,20	36,4	2772
76,20	36,4	2772
52,90	52,6	2786
33,00	85,0	2804
18,8	151,0	2840
9,45	306,0	2892
6,45	456,4	2942
3,35	914,4	3063

Tabelle V. „Hochfein" A aus Kampagne 38/39, 20,87 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 20°.

p	t	$p \cdot t$
67,95	55,9	3797
67,95	55,7	3785
42,25	90,4	3840
25,90	160,4	4170
25,80	162,4	4190
17,95	245,0	4400
10,90	443,0	4725
7,30	699,5	5110
3,50	1500,0	5250
3,50	1488,3	5210

Tabelle VI. „Hochfein" A aus Kampagne 38/39, 16,23 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 20°.

69,90	84,0	5865
69,90	84,0	5865
53,05	116,0	6150
30,15	234,0	7052
18,50	433,6	8025
8,60	1153,0	9805
3,80	3008,0	11435

Tabelle VII. „Hochfein" B aus Kampagne 38/39, 16,69 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 20°.

67,50	71,5	4827
67,35	72,0	4850
50,30	100,0	5030
31,15	182,0	5665
18,25	364,0	6645
10,85	742,0	8055
6,60	1444,0	9525
3,60	3470,0	12500

Tabelle VIII. „Hochfein" B 414 vom 14. 12. 38 I, 16,24 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 20°.

81,65	41,9	3422
81,65	41,8	3416
56,65	62,4	3530
34,00	109,6	3727
19,80	199,6	3952
10,45	407,0	4250
5,30	931,8	4938
2,80	1827,0	5120

Tabelle IX. „Superior" aus Kampagne 38/39, 16,83 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 20°.

69,30	75,6	5240
69,30	75,3	5215
45,80	126,0	5775
28,85	232,4	6705
18,10	419,6	7596
11,20	764,0	8400
7,50	1171,0	8790
3,30	3273,4	10800

Tabelle X. „Prima" aus Kampagne 38/39, 19,21 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 20°.

75,50	70,9	5350
75,50	70,6	5334
53,85	105,7	5690
31,70	202,8	6435
18,20	309,0	7100
9,55	882,0	8420
3,75	2896,0	10865

Es sei hier daran erinnert, daß E. Rothlin[15]) schon früher die Gültigkeit des genannten Gesetzes für lösliche Stärke nachwies. Die Zunahme für den untersuchten Druckbereich erreicht in den Tabellen VI, VII, IX und X eine Verdoppelung bzw. Verdreifachung der anfangs gemessenen Viskositätswerte, die bei kleinen Drucken recht schnell zu hohen Werten ansteigen. Wie erwartet, zeigt Kartoffelpuddingmehl verhältnismäßig niedrige $p \cdot t$-Werte und nur ein allmähliches Größerwerden derselben. Diese Erscheinung ist auf die gelinde Säurebehandlung der Kartoffelstärke bei ihrer Umwandlung zu Puddingmehl zurückzuführen; denn dieser Prozeß ist sicher mit einem Angriff auf die Stärke und einem daraus resultierenden leichten Abbau derselben verbunden. Höchstwahrscheinlich wird dabei auch die ursprüngliche chemische Zusammensetzung der Stärke verändert, z. B. durch Abspaltung von Kationen, die an die Phosphorsäure, welche nach den neuesten Ergebnissen von M. Samec und M. Blinc[16]) mit einem Teil der Stärke verestert ist, gebunden sind. Studien in dieser Richtung würden den Chemismus der durch verdünnte Säuren veränderten Stärke wohl bald endgültig aufdecken.

Wenn man die in den Tabellen III—X niedergelegten Zahlen, die beim Messen ein und derselben Mehlsorte gefunden wurden, miteinander vergleicht, fallen besonders die uneinheitlichen Werte für das Produkt $p \cdot t$ auf. Eingangs wurde schon darauf hingewiesen, daß es trotz größter Sorgfalt und Beibehaltung gleichbleibendster Bedingungen bei Ausführung der Versuche nicht möglich ist, bei Untersuchung derselben Stärke reproduzierbare Zahlen zu bekommen. Daraus folgt zweifellos, daß diese beträchtlich voneinander abweichenden Zahlenwerte ein getreues Bild der nicht einheitlichen Zusammensetzung und Struktur der Stärke sowie der mannigfaltigsten Größe der Stärkekörner wiedergeben. Natürlich muß auch hierbei die kolloide Natur der Stärke mit berücksichtigt werden, und außerdem hängen die Eigenschaften der Stärkekleister

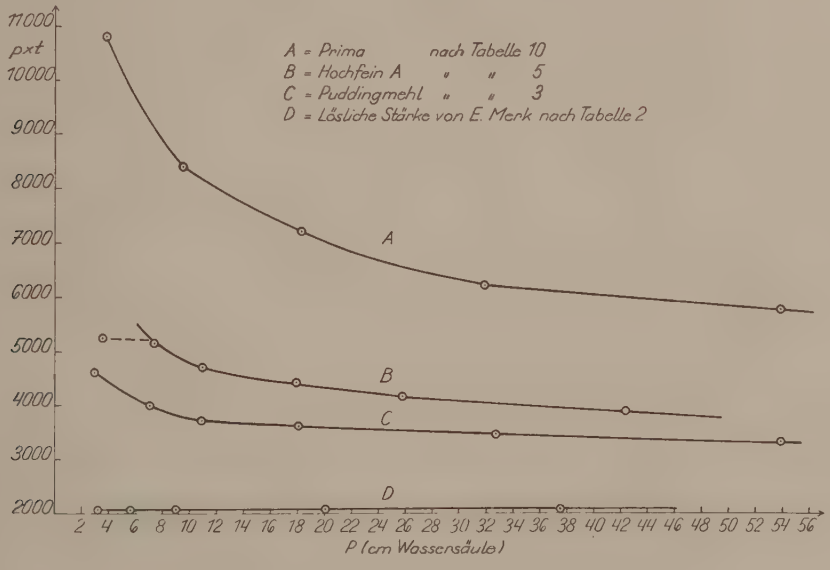


Fig. 1

nicht nur vom Polysaccharid ab, sondern auch die in minimaler Menge vorhandenen meist anorganischen Begleitstoffe sind mitbestimmend. In Fig. 1 sind die Ergebnisse aus den Tabellen II, III, V und X, da sie besonders charakteristische Kurven geben, dargestellt.

Auf der Ordinate sind die $p \cdot t$-Werte aufgetragen und auf der Abszisse die Drucke in cm Wassersäule. Man erkennt, daß für die lösliche Stärke eine der Abszisse parallel verlaufende Gerade erhalten wird, während für Speisestärke

[15]) E. Rothlin, loc. cit.; siehe auch Samec, Kolloidchemie der Stärke (Dresden und Leipzig 1927), 257 und 258.

[16]) M. Samec und M. Blinc, Kolloid-Beih. **47**, 317 (1938).

„Hochfein" A und „Prima" mit kleiner werdenden Fließgeschwindigkeiten größer werdende $p \cdot t$-Werte gefunden werden, was deutlich in dem steilen Anstieg dieser Kurven — besonders der für „Prima" — ersichtlich ist.

Abhängigkeit der Stärkekleister von Alter und Temperatur.

Lösungen lyophiler Kolloide zeigen oft zeitliche Viskositätsänderungen (z. B. beim Stehen bei Zimmertemperatur). Hierbei sind sowohl Zunahmen (Gelatine, Viskose u. a.) wie auch Abnahmen (Stärke, Zellulose in Kupferoxydammoniak u. a.) der Viskositäten mit der Zeit, d. h. dem Alter solcher Lösungen, möglich. Die Ursache für derartige Erscheinungen ist z. T. in kolloidchemischen Vorgängen zu suchen, z. T. handelt es sich um rein chemische Umsetzungen.

Aber nicht nur Alter, sondern auch Temperaturänderungen beeinflussen stark den Lösungszustand lyophiler Kolloide. Die hierbei auftretenden Änderungen des gelösten Kolloides können auf Abbau- und Zersetzungsreaktionen zurückgeführt werden. Diese Abhängigkeit kolloider Lösungen von Zeit und Temperatur lassen sich leicht viskosimetrisch verfolgen, und im zweiten Teil vorliegender Arbeit wurden deshalb Zeit- und Temperatureinflüsse auf die Strukturviskosität verdünnter Stärkekleister studiert.

Zu diesem Zweck wurden wiederum 0,2proz. Kleister in der schon beschriebenen Weise und unter Einhaltung gleichbleibender Bedingungen hergestellt. Sie wurden in das „Tsuda"-Viskosimeter V_2 eingefüllt und dieses in einen Thermostaten gebracht. Die Messungen wurden zu verschiedenen Zeiten bei 20 und 40° ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen XI bis XXVII eingetragen. Am Kopfe jeder Tabellenreihe sind Mehlsorte, Wassergehalt in Prozenten, Einwaage in g Trockensubstanz, Versuchstemperatur in Grad C und die jeweiligen Meßzeiten in Stunden angegeben.

Die in den einzelnen Spalten der Tabellen niedergelegten Zahlenwerte sind in der gleichen Reihenfolge wie die obengenannten angeordnet. Der Druck (p) ist in cm Wassersäule und die zum Durchfließen der Kapillare benötigte Zeit (t) des Stärkekleisters in Sekunden angeführt. Die Tabellen XI und XII enthalten die Wasserwerte des Viskosimeters bei 20 und 40°, und zum Vergleich sind wiederum Viskositätsmessungen an löslicher Kartoffelstärke der Firma E. Merck ausgeführt worden, die in den Tabellen XIII—XV wiedergegeben sind.

Die für lösliche Stärke gefundenen $p \cdot t$-Werte zeigen praktisch völlige Übereinstimmung. Etwas anderes konnte auch nicht erwartet werden, da lösliche Stärke dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz folgt und in Lösung während der Alterung keinen strukturellen Änderungen unterliegt. Puddingmehl (Tabellen XII—XIX) und „Superior" (Tabellen XX—XXVII) hingegen zeigen zeitliche Änderungen der Strukturviskosität. Bei beiden nehmen die Viskositätswerte der Kleister mit dem Alter der Lösungen ab, und zwar scheinen sie einem Endwert zuzustreben. Zu ganz ähnlichen Ergebnissen kamen auch W. Seck, F.

Tabelle XI. Wasser, 20°.

p	t	$p \cdot t$
50,50	41,0	2069
50,45	41,0	2067
29,10	71,2	2071
9,35	221,5	2070
9,35	221,3	2067
3,20	646,7	2070

Tabelle XII. Wasser, 40°.

55,55	24,2	1344
21,10	63,6	1341
12,65	106,2	1342
4,15	324,0	1342

Tabelle XIII. Merck „lösliche" Stärke, 12,52 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 20°, gemessen nach 45 Minuten.

60,05	36,1	2166
60,00	36,1	2167
39,25	55,3	2170
17,70	122,3	2166
17,65	122,3	2161
7,30	296,8	2164
5,10	425,0	2165
2,80	774,5	2167

Tabelle XIV. Merck „lösliche" Stärke; wie unter XIII., nur 11 Std. später gemessen.

62,70	34,6	2167
43,15	50,2	2164
21,80	99,2	2163
13,95	155,4	2166
13,95	155,5	2169
8,45	256,4	2168
5,10	425,2	2168
2,35	931,0	2170

Tabelle XV. Merck „lösliche" Stärke, nach $28^1/_2$ Std. gemessen.

81,75	26,5	2166
81,75	26,5	2166
49,60	43,7	2166
26,85	81,8	2168
9,10	238,0	2165
3,70	585,3	2164

Tabelle XVI. Puddingmehl Nr. 200 vom 24.3.39, 15,55 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 20°, nach 45 Min.

p	t	$p \cdot t$
85,05	27,8	2363
61,40	38,8	2380
37,45	63,8	2393
37,40	63,9	2390
21,15	113,0	2408
11,20	217,1	2430
60,5	411,0	2483
4,35	581,2	2524
2,15	1209,7	2591

Tabelle XVII. Dasselbe nach 25 Std., 20°.

80,65	28,7	2331
80,60	28,8	2330
50,15	46,6	2334
25,45	92,3	2347
16,85	140,1	2360
10,85	218,4	2374
10,70	222,3	2377
5,10	476,0	2423
3,45	714,2	2460
1,80	1393,4	2508

Tabelle XVIII. Dasselbe nach 47 Std., 20°.

76,90	29,3	2253
76,90	29,3	2253
53,45	42,3	2260
35,10	64,5	2263
22,30	101,8	2269
13,70	166,8	2285
8,65	226,3	2304
8,60	268,5	2309
5,05	468,3	2345
3,70	642,1	2378
2,15	1199,0	2416

Tabelle XIX. Dasselbe nach 73 Std., 20°.

72,65	30,7	2237
72,60	30,8	2238
51,30	43,7	2243
32,25	69,7	2247
19,10	117,8	2250
19,05	118,1	2252
11,05	204,9	2266
7,40	309,2	2289
4,35	533,9	2321
2,20	1078,5	2374

Tabelle XX. „Superior" aus Kampagne 38/39, 16,83 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 20°, nach 45 Min. gemessen.

78,15	57,6	4502
78,10	57,6	4498
58,95	76,6	4518
42,20	107,4	4536
22,35	203,8	4560
10,90	420,6	4584
10,90	422,0	4600
6,65	694,4	4614
3,90	1210,6	4722
2,70	1816,6	4904
1,25	4334,8	5426

Tabelle XXI. Dasselbe nach 16 Std., 20°.

p	t	$p \cdot t$
86,60	50,6	4380
70,55	62,6	4420
48,05	92,4	4438
26,10	170,6	4446
11,05	405,2	4475
6,35	705,0	4478
3,35	1357,0	4546
2,20	2114,6	4650
1,05	4716,0	4948

Tabelle XXII. Dasselbe nach 39 Std., 20°.

77,15	55,6	4290
51,60	83,3	4298
33,95	127,0	4312
23,90	180,2	4315
12,45	380,1	4335
7,65	571,0	4355
5,10	875,9	4380
2,40	185,25	4448
1,15	3961,7	4555

Tabelle XXIII. Dasselbe nach 62 Std., 20°.

76,00	56,1	4259
76,00	56,1	4254
53,55	79,8	4271
34,60	123,6	4279
23,15	185,2	4287
23,10	185,6	4290
14,70	292,3	4301
9,30	463,1	4304
5,20	830,4	4320
3,85	1123,7	4335
2,45	1788,9	4380
1,60	2759,0	4410

Tabelle XXIV. „Superior" aus Kampagne 38/39, 16,83 Proz. Wasser, 0,2 g Trockensubstanz, 40°, nach 45 Min. gemessen.

75,05	39,2	2942
75,00	39,2	2940
48,30	61,2	2950
28,60	103,4	2958
18,75	158,4	2972
18,75	158,3	2968
10,75	277,0	2982
10,65	279,6	2976
5,35	566,4	3030
2,50	1262,7	3078
1,35	2318,0	3127

Tabelle XXV. Dasselbe nach 5 Std., 40°.

85,75	34,0	2915
85,75	33,9	2907
67,65	43,0	2914
67,60	43,1	2913
49,20	59,2	2910
32,05	90,6	2910
17,65	164,8	2910
11,20	260,2	2912
5,50	533,0	2934
5,40	543,5	2937
3,05	991,0	2988
1,60	1886,8	3020

Tabelle XXVI. Dasselbe nach $25^1/_2$ Std., 40°.

p	t	$p \cdot t$
69,70	40,3	2810
69,65	40,3	2800
46,90	60,0	2811
31,55	89,2	2815
19,20	146,7	2817
12,45	226,8	2817
8,05	352,9	2823
5,25	540,2	2835
5,15	552,7	2846
3,60	796,1	2863
1,95	1481,3	2887

Tabelle XXVII. Dasselbe nach 55 Std., 40°.

81,50	33,9	2765
81,45	33,9	2763
52,15	53,2	2768
36,75	75,2	2764
21,00	131,9	2771
20,90	132,4	2770
13,70	203,2	2783
8,10	344,6	2793
4,95	566,7	2806
2,30	1264,0	2838

Dittmar, H. Blum[17]) und W. Seck[18]), als sie gleichfalls die Abhängigkeit der Zähigkeit von Kartoffelstärkekleistern von der Zeit untersuchten. Diese Viskositätsabnahmen bei gealterten Stärkekleistern sind in erster Linie mit rein chemischen Reaktionen, insbesondere Abbaureaktionen verknüpft. Das Stärkekorn wird während der Alterung weiter aufgespalten, und dieser Spaltungsprozeß strebt einem Endzustand zu, bei dem fast ausnahmslos gleich große Teilchen vorliegen.

Die bei Erhöhung der Temperatur von 20 auf 40° einsetzende Abnahme der Strukturviskosität des „Superior"-Mehlkleisters (Tabellen XX bis XXVII), welche mit dem Alter noch zunehmen, sind mit ein Zeichen für derartige weiter fortschreitende Zersetzungs- und Abbaureaktionen. In Fig. 2 sind die Viskositätskurven für „Superior"-Mehl, gemessen bei 20 und 40°, dargestellt. Die Werte sind den Tabellen XX und XXIV entnommen. Gleichzeitig sind noch in der Figur die Ergebnisse der Tabellen XXI—XXIII eingezeichnet. Die herangezogenen Kurven veranschaulichen deutlich den Einfluß des Alters auf die untersuchten verdünnten Stärkekleister.

Man erkennt, daß im Gegensatz zu den bei 20° gemessenen Werten die Viskosität des Kleisters bei 40° nur noch einen schwachen Anstieg mit abnehmendem Geschwindigkeitsgefälle zeigt. Hier

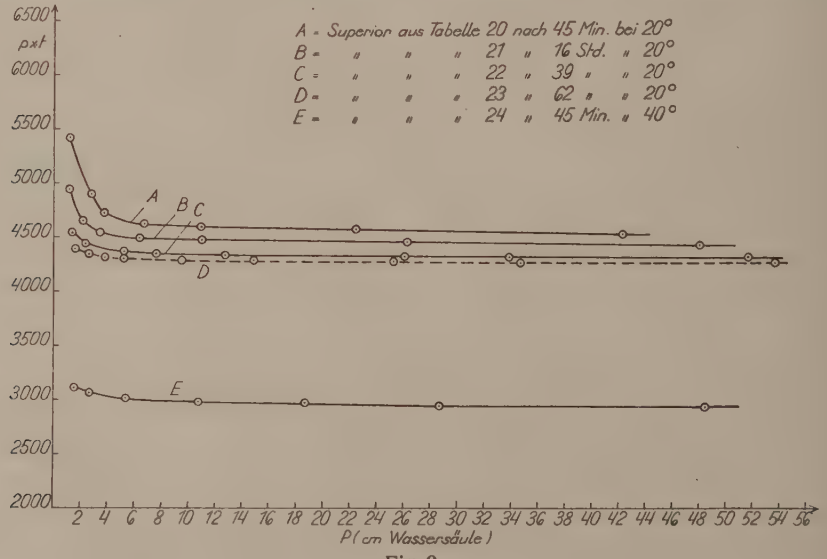


Fig. 2

hat die Temperaturerhöhung des Kleisters Reaktionen zur Folge, die seine innere Struktur beeinflussen. Die Abnahme der Viskositätswerte mit dem Alter streben, wie bereits erwähnt, einem Endwert zu, wie aus der Fig. 2 gut erkennbar ist. So zeigen die nach 62 Stunden gemessenen Viskositätswerte nur noch geringe Abweichungen gegenüber der nach 39 Stunden gemessenen.

[17]) W. Seck, F. Dittmar und H. Blum, Kolloid-Z. **63**, 347 (1933).

[18]) W. Seck, Kolloid-Z. **64**, 86 (1933).

Zusammenfassung.

1. Es werden verdünnte Kartoffelstärkekleister verschiedenster Mehlsorten und daraus hergestellte Produkte, wie z. B. Puddingmehl im „Tsuda"-Viskosimeter auf Strukturviskosität untersucht.

2. Die Abhängigkeit der Strukturviskosität vom Alter der Stärkelösungen wird gemessen.

3. Der Einfluß der Temperatur auf die Viskosität der Kleister wird studiert.

4. Die Druckviskosimetrie läßt sich zur qualitativen Unterscheidung verschiedener in der Technik anfallender Kartoffelstärkesorten gut anwenden.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität, Gießen.

Die Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Kautschuklösungen.

(Eingegangen am 7. August 1939)

*Von Lothar Hock und Heinrich Leber (Gießen).**)

A. Einleitung.

1. Die Bedeutung der stillen Entladungen für die Chemie der hochmolekularen Stoffe.

Wir verdanken insbesondere den Untersuchungen von M. Berthelot und de Hemptinne[1]) über den Einfluß stiller elektrischer Entladungen auf organische Verbindungen die Feststellung, daß in vielen Fällen mit Hilfe dieses Verfahrens Polymerisationsvorgänge hervorgerufen werden können. Zu besonderer Bedeutung gelangte dabei die bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts dem belgischen Chemiker de Hemptinne[1]) gelungene Entdeckung, daß leichtflüssige fette Öle durch stille elektrische Entladungen in einer Wasserstoffatmosphäre in den Zustand höchster Zähflüssigkeit versetzt werden; darauf konnte ein technisches Verfahren zur Gewinnung hochwertigen Schmieröles, des sogenannten „Voltols", gegründet werden, das inzwischen große wirtschaftliche Bedeutung gewonnen hat. Eine eingehendere physikalisch-chemische Untersuchung der Vorgänge bei der Voltolbildung führte erst L. Hock[2]) auf eine Anregung von W. Nernst aus, wobei von der Annahme ausgegangen wurde, daß die Entladungen durch Ionen- und Elektronenstoß Angriffe auf die einzelnen Fettsäurereste ausüben, die alsdann Polymerisationsvorgänge unter den betroffenen Molekeln zur Folge haben. Auf diese Weise entstehen hochmolekulare Verbindungen, die in einer noch weniger polymeren Grundflüssigkeit gelöst bleiben und dem ganzen Gebilde die große innere Reibung verleihen. Hock[3]) konnte weiterhin zeigen, daß darüber hinaus Polymerisate gebildet werden, die im Öl unlöslich sind und sich in Gestalt kleiner Flöckchen, der sogenannten „Voltolfische", ausscheiden. Sie weisen eine gewisse Ähnlichkeit mit weißem Faktis, einer Öl- und Schwefelverbindung, auf und sind in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Nach dem gegenwärtigen Sprachgebrauche in der Chemie der hochmolekularen Stoffe liegt bei ihnen offenbar eine dreidimensionale Vernetzung der ursprünglichen freien, kettenförmigen Molekeln vor, so daß Angriffe von Lösungsmitteln nicht über eine bloße Quellung hinausführen. Im Anschlusse an diese Untersuchungen befaßten sich E. Eichwald und H. Vogel[4]) unter vorwiegend technischen und rein chemischen Gesichtspunkten mit der Voltolbildung, wobei sie nachwiesen, daß durch die Einwirkungen der elektrischen Entladungen Wasserstoff abgespalten wird. Diese Tatsache folgte aus dem zunächst überraschenden Versuchsergebnisse, daß in einer Atmosphäre aus reinem Stickstoff die ungesättigte Ölsäure zu einem gewissen Betrage in gesättigte Stearinsäure verwandelt wird, indem herausgeschlagene Wasserstoffatome an Ölsäure gebunden werden, während die durch Verlust von Wasserstoffatomen valenzchemisch aktivierten Ölsäuremolekeln gleichzeitig sich unter Bildung hochmolekularer Voltolölsäuren vereinigen. Daß ein chemisch wirksames Gas bei der Voltolbildung überhaupt nicht erforderlich ist, zeigte schon Hock[5]) in der genannten Untersuchung, indem er die Voltolbildung sich in einer Argonatmosphäre vollziehen ließ.

*) Diss. Leber, D. 26 (Univ. Gießen; Physikalisch-chemisches Institut).

[1]) M. Berthelot und de Hemptinne, Literaturzusammenstellung in Stähler, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie (Berlin 1925).

[2]) L. Hock, Z. Elektrochem. **29**, 111 (1923).

[3]) L. Hock, loc. cit.

[4]) E. Eichwald und H. Vogel, Angew. Chem. **35**, 505 (1922) und **36**, 611 (1923).

[5]) L. Hock, loc. cit.

H. Becker[6]) verdankt man die elektrische Reindarstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen und eine sehr zweckmäßige Umgestaltung des zu diesen Versuchen dienenden Laboratoriumgerätes, wobei unter Durchleitung der verwendeten Gase durch die zu behandelnden Flüssigkeiten im elektrischen Felde ein kleinzelliger Schaum entsteht, in dem die Entladungen besonders wirksam sind. Dieses Gerätes bedienten sich später auch L. Hock und C. L. Nottebohm[7]) bei weiterführenden physikalisch-chemischen Untersuchungen über die Polymerisation fetter Öle, ebenso L. Hock und G. Fromandi[8]) bei den ersten Versuchen, gelösten Kautschuk der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auszusetzen.

War man bisher davon ausgegangen, Stoffe niedrigen Molekulargewichtes auf elektrischem Wege zu polymerisieren, um in einigen Fällen schließlich bis zu hochpolymeren Verbindungen zu gelangen, bei Dekalin (Dekahydronaphthalin), z. B. zur Bildung schellackartiger Schüppchen [Fromandi[8])], so wurde in diesem Falle erstmals der Versuch unternommen, Stoffe, die bereits im hochmolekularen Zustande vorliegen, der Einwirkung der Entladungen auszusetzen. Es war dabei vorauszusehen entweder ein Abbau der großen Molekeln zu kleineren oder ein Aufbau noch größerer molekularer Einheiten, sei es unter Verlängerung der Molekelketten oder unter ihrer gegenseitigen Vernetzung. Diese Gebilde könnte man, da Vernetzung durch Schwefelatome [„Schwefelbrücken" nach L. Hock[9]) und nach K. H. Meyer und H. Mark[10])] theoretisch den Zustand des vulkanisierten Kautschuks kennzeichnen, auch als elektrische Vulkanisate von Kautschuk mit Kautschuk bezeichnen. Bei Fromandis[11]) Versuchen wurden einerseits Lösungen von Naturkautschuk, anderseits Lösungen von synthetischem Isoprenkautschuk (Natrium-Isoprenkautschuk aus polymerisiertem Isopren) den Entladungen ausgesetzt mit dem Ergebnis, daß im allgemeinen ein Abbau stattfand, der sich in starker Herabsetzung der inneren Reibung der Lösungen und in anderen Merkmalen gleichsinnig ausprägte. Auffällig blieb jedoch im Falle des Isoprenkautschuks, daß anfänglich offenbar eine Molekelvergrößerung stattfand, begleitet von einer Viskositätserhöhung der Lösung und entsprechenden anderen Merkmalen, die aber alsbald auch in einen Abbau umschlug. Diese Befunde boten Anlaß zu einer Nachprüfung in der vorliegenden Arbeit, nachdem auch im Falle des Naturkautschuks einige unveröffentlichte Versuche von L. Hock und H. Wagner (1933) ergeben hatten, daß eine Vergrößerung der Molekeln herbeigeführt werden kann, bis hin zur Bildung einer unlöslichen Form des Kautschuks.

Die durch Katalysatoren beeinflußbare Polymerisation von Isopren zu Kautschuk (oder von Butadien zu „Buna" usw.) stellt einen an sich freiwillig verlaufenden Vorgang dar, bei dem grundsätzlich unter Aufwand einer bestimmten Aktivierungswärme in einem Primärvorgange aktivierte, zur Verkettung befähigte Molekeln entstehen, die sich dann aneinanderreihen, wobei auch Vernetzungen der einzelnen Ketten vorkommen können. Durch irgendeinen Kettenabbruch kommt die Reaktion schließlich zum Stillstande. Die Fortführung des Polymerisationsvorganges durch Einwirkung der stillen Entladungen unterscheidet sich von diesem Mechanismus grundsätzlich dadurch, daß hier in irgendeiner Weise eine Aktivierung von Molekeln oder Molekelteilen erzwungen wird. Ist bei der spontanen Polymerisation die Aktivierung vielleicht der am langsamsten verlaufende und daher die Ordnung der Reaktion bestimmende Vorgang (wie etwa bei der thermischen Polymerisation des Styrols zu Polystyrol, die Mark und Raff[12]) sowie Schulz und Husemann[13]) 1936 reaktionskinetisch untersuchten), neben dem dann das Kettenwachstum mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit einhergeht, so wird hier offenbar der Vorgang der erzwungenen Aktivierung den Reaktionsablauf bestimmen. Die Geschwindigkeit der Polymerisation wird also in erster Linie von den elektrischen Bedingungen abhängig sein, so daß der Ablauf der Reaktion in merklichem Maße unabhängig von der Versuchstemperatur bleiben muß. Man ist in der Lage, durch die erzwungene Aktivierung eine Reaktionsfähigkeit hervorzurufen, die sich freiwillig nicht ohne weiteres äußert. Insofern bedeutet die Einführung des Verfahrens der stillen elektrischen Entladungen in die Chemie der

[6]) H. Becker, Wiss. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **5**, 1, 160 (1926) und **8**, 2, 199 (1929).

[7]) L. Hock und C. L. Nottebohm, Kolloidchem. Beih. **31**, H. 6 bis 8 (1930).

[8]) G. Fromandi, Kolloidchem. Beih. **27**, 189 (1928).

[9]) L. Hock, im Handb. d. Kautschukwissenschaft (Leipzig 1930), 480.

[10]) K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930).

[11]) G. Fromandi, loc. cit.

[12]) Mark und Raff, Z. physik. Chem. Abt. B **31**, 275.

[13]) Schulz und Husemann, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317.

hochpolymeren Stoffe den Gewinn neuer Möglichkeiten zum schrittweisen Aufbau noch höhermolekularer Stoffe.

2. Die Fragestellungen bei der vorliegenden Untersuchung.

Im Gegensatze zu den sorgfältigen Feststellungen Fromandis[14]), daß Naturkautschuk in Lösung durch elektrische Behandlung abgebaut wird, konnte später doch ein Aufbau festgestellt werden, wie er bei Fromandis Versuchen mit Isoprenkautschuk bereits zur Andeutung gelangte.

Eine weitere Verfolgung dieser Arbeitsrichtung erschien daher schon damals lohnend. Bei bereits erwähnten Versuchen von Hock und Wagner wurde Fromandis Befund zunächst als feststehend betrachtet, insofern bei einer einfachen Wiederholung seiner Versuche keine Polymerisation des Naturkautschuks erwartet wurde. Machte man aber die Annahme, daß die Zugabe kleinster Mengen chemisch wirksamer Stoffe zum Wasserstoff (z. B. von Jodtrichlorid u. a.) die Bildung instabiler Verbindungen des Kautschuks mit Jod oder Chlor herbeiführen könne, so bestand eine gewisse Möglichkeit, bei deren Zerfall die Molekeln in einer erhöhten Reaktionsbereitschaft anzutreffen, um Polymerisationen zu erzielen. Der Versuch schien diese Vermutung in der Tat zu bestätigen, bis eine Wiederholung ohne Anwendung derartiger Zusätze zum genau gleichen Ergebnisse führte.

Es stellte sich heraus, daß bei der sehr sorgfältigen Reinigung des zu den Versuchen verwendeten Wasserstoffes, die auch Spuren anwesenden Sauerstoffes ausschloß, an Stelle eines Abbaus der Kautschukmolekeln ein Aufbau eintrat. Zwar hatte auch Fromandi[15]) für gute Reinigung des Wasserstoffs gesorgt, war aber dabei nicht so streng vorgegangen, wie man es verständlicher Weise erst tat, nachdem H. Staudinger[16]) im Verlaufe seiner genauen Versuche über die Viskosität von Kautschuklösungen nachdrücklich darauf hingewiesen hatte, welchen Einfluß schon die geringsten Spuren von Sauerstoff auf die Molekelgröße des Kautschuks haben. Bereits wenige Atome genügen, hier und dort die Ketten zu sprengen und Bruchmolekeln zu bilden. — Die unter Beachtung dieses Umstandes durchgeführten ersten Polymerisationsversuche wurden in Gemeinschaft mit Herrn Dr. A. Rosenberg unternommeu, dem für seine Mühe hier gedankt sei.

Aus diesen Erfahrungen ergab sich nunmehr ein Arbeitsplan für die vorliegende Untersuchung, indem unmittelbar an die Versuche von Fromandi angeknüpft wurde mit der Bedingung, ein von Sauerstoff völlig befreites Wasserstoffgas zu verwenden. Die Versuche wurden einerseits mit Naturkautschuk, Lösungen von Crepe in Benzol, anderseits mit Buna („Zahlenbuna", Buna 85), den Herr Dr. Konrad seitens der I. G. Farbenindustrie A. G. Leverkusen, freundlicher Weise zur Verfügung stellte, vorgenommen. Ähnlich wie bei der Polymerisation fetter Öle kann der Vorgang so weit getrieben werden, daß nicht nur eine zunehmend zähflüssige Lösung entsteht, sondern daß es darüber hinaus zu einer Abscheidung gelartiger Flöckchen kommt, die sich nach ihrer Reinigung als eine unlösliche, ihrem Aufbau nach in den drei räumlichen Koordinaten vernetzte Form des Kautschuks erweisen. Dieser Polymerisationsgrad ist sowohl bei Naturkautschuk als auch bei Buna erreichbar, allerdings entbehren die so entstandenen Endergebnisse der Polymerisation jeglicher Elastizität und Plastizität, durch die sich der Kautschuk gerade auszeichnet. Beschränkt man sich aber auf einen niedrigeren Polymerisationsgrad, bei dem die Löslichkeit der Hochpolymeren noch erhalten bleibt, so gewinnt man elastische und plastische Formen des Kautschuks, mit Eigenschaften (Klebrigkeit, Löslichkeit), die denen des Naturkautschuks noch ganz nahe stehen.

Es bestand die Aufgabe, Verfahren zu entwickeln, um diese verschiedenen Polymerisationsstufen zu erzielen, die einzelnen Fraktionen zu trennen, zu reinigen und hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu kennzeichnen. Es war auch zu prüfen, ob im Verlaufe der elektrischen Behandlung durch Zugabe anderer polymerisationsfähiger Verbindungen ein Anbau von Mischpolymerisaten an die vorliegenden Kautschuk- und Bunamolekeln vorgenommen werden könne. Und es war schließlich erwünscht, die neuen Kautschukarten in technologischer Hinsicht zu kennzeichnen, soweit die immerhin bescheidenen Mengen, die bei den Laboratoriumsversuchen hervorgebracht wurden, dazu ausreichten. Bei der Herstellung größerer Versuchsmengen für diese Zwecke war uns Herr Hermann Schmidt in dankenswerter Weise behilflich.

Mit diesen nach der technologischen Seite gerichteten Feststellungen ist die vorliegende, mit Mitteln des Herrn Reichsverkehrsministers durchgeführte Arbeit Teil einer umfassenderen Aufgabe aus dem Gebiete des Kraftfahrwesens:

Es sollen, über die durch den gegenwärtigen Stand der Bereifungstechnik gegebenen und den Fabriken schon zugänglichen Möglichkeiten hinaus, Mittel und Wege gesucht werden, die Hitzebeständig-

[14]) Fromandi, loc. cit.
[15]) Fromandi, loc. cit. (1928).
[16]) H. Staudinger und E. Dreher, Ber. Dtsch. chem. Ges. 69, 1729 (1936).

keit der Kraftwagenreifen zu verbessern — oder ihren Wärmehaushalt günstiger zu gestalten. Da die Reifen und die in ihnen enthaltenen Kautschukmischungen keine ideal elastischen Körper sind, wird notwendig ein mehr oder weniger großer Teil der beim Fahren in elastischen Kreisvorgängen aufgenommenen Arbeit in Wärme verwandelt, in um so merklicherem Betrage, je höher die Belastung und Fahrgeschwindigkeit ist. Da nun Kautschuk ein schlechter Wärmeleiter ist, findet eine nur unvollkommene Ableitung der Wärme statt, dementsprechend die Ausbildung hoher Arbeitstemperaturen. In ungünstigen Fällen kann die innere Erhitzung zur Zerstörung des Kautschuks, zu chemischer Zersetzung führen, die den Reifen unbrauchbar macht. Aber schon vorher werden die elastischen Eigenschaften und die Festigkeit des Kautschuks so sehr beeinträchtigt, daß eine vorzeitige Unbrauchbarkeit bei schneller Dauerfahrt und starker Belastung eintreten kann. Um nun die Leistungsfähigkeit der Reifen möglicherweise über den derzeitigen Stand hinaus zu steigern, bedarf es einer Verbesserung des Wärmehaushaltes, die in verschiedenen Richtungen angestrebt werden kann. Man kann versuchen, die Wärmeleitung des Kautschuks zu verbessern durch Zusatz von Stoffen überlegener Leitfähigkeit, die aber die technologisch wesentlichen Eigenschaften der Mischungen nicht verschlechtern dürfen. Man kann sich bemühen — in der hier versuchten Weise — neue Kautschukarten zu erzeugen, denen vielleicht eine größere Hitzebeständigkeit innewohnt. Indem sie nämlich von höheren Polymerisationsgraden sind als das Ausgangsmaterial, dementsprechend weniger zu Erweichung und Zersetzung neigen, lassen sie die Hoffnung zu, vielleicht auch im vulkanisierten Zustande hitzebeständiger zu sein, so daß auftretende höhere Temperaturen weniger schädlich wirken. Es muß allerdings dabei vorausgesetzt werden, daß die größere Hitzebeständigkeit, auf die abgezielt wird, nicht durch einen höheren Arbeitsverlust der neuen Kautschukart wettgemacht wird, mit anderen Worten, die „Dämpfung" der daraus hergestellten Mischungen darf nicht größer als bisher werden, denn sonst kommt es im Reifen zur Ausbildung höherer Temperaturen. Werden diese dann auch gerade noch ertragen, so ist doch im ganzen nichts gewonnen. Es besteht indessen durchaus keine Veranlassung, mit einer Erhöhung des Polymerisationsgrades gleichzeitige Vergrößerung des Arbeitsverlustes, der Dämpfung, zu erwarten. Es ist nicht die Aufgabe des hiermit vorläufig abgeschlossenen Untersuchungsabschnittes gewesen, diese technologischen Forderungen nachzuprüfen. Vielmehr beschränkten wir uns zunächst darauf, überhaupt nach Verwandlungsmöglichkeiten der gegebenen natürlichen und künstlichen Kautschukarten mit Hilfe der stillen elektrischen Entladungen zu suchen, wobei der Gedanke leitend war, den Polymerisationsgrad zu erhöhen, indessen in solchen Grenzen, daß die wertvollen elastischen und plastischen Eigenschaften des Kautschuks dabei nicht gemindert werden. Die angestellten mischungstechnischen Versuche bezwecken nichts anderes als darzutun, daß die neuen Kautschuksorten nicht nur chemische Präparate von besonderen Eigenschaften darstellen, sondern daß sie zugleich grundsätzlich ein Verhalten zeigen, wie man es für die übliche technische Verarbeitung voraussetzen muß. Ob dieses Verhalten in den soeben näher gekennzeichneten Richtungen den Erwartungen entspricht, müssen andere, noch ausstehende Versuchsreihen erst erweisen.

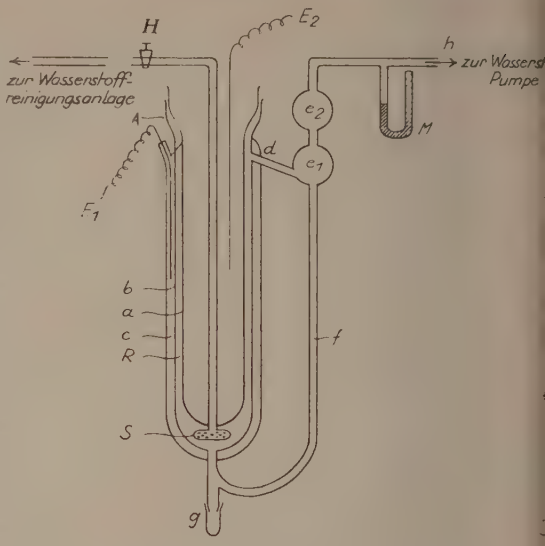


Fig. 1. Das Reaktionsgerät.

B. Das Reaktionsgerät.

Wir erzeugten die elektrischen Entladungen in einem Gerät, das dem von Fromandi[17]) verwendeten ähnlich ist, aber einige wichtige Abänderungen erfahren hat (Fig. 1).

Im Grunde handelt es sich wieder um ein Ozonrohr nach Siemens: Zwei mittels gut schließenden Schliffes A konzentrisch ineinander gesetzte Glasröhren a und b umschließen einen Zwischenraum, den eigentlichen Reaktionsraum, von 5 mm Weite. — Die Röhre b ist von einem Kühlmantel c umgeben, in dem die Elektrode E_1 in Gestalt eines Kupferdrahtes liegt. — Durch den Regulierhahn H gelangt der Wasserstoff durch eine feinporige Siebplatte (Glasfritte) S in den Entladungsraum R, bewirkt eine feine Verteilung des Reaktionsgutes und ein Schäumen, das beim Anlegen der Hochspannung noch wesentlich verstärkt wird.

Durch d gelangt die umlaufende Flüssigkeit in die beiden Schaumfänger e_1 und e_2, wird hier entmischt und fließt durch f wieder in den Reaktionsraum R zurück. Der Hahn g dient zum Ablassen der behandelten Lösung; h führt zur Wasserstrahlpumpe, M ist ein zwischengeschaltetes Manometer, das den im Apparat herrschenden Druck anzeigt.

Das Gerät wirkt als Kondensator. Als zweite Elektrode E_2 dient das Innenrohr a, das als Elektrodenflüssigkeit gesättigte Kochsalzlösung enthält.

[17]) Fromandi, loc. cit.

Der Wechselstrom wurde der gleichen Anlage entnommen, die Fromandi[18]) benutzt und beschrieben hat ($V = \sim 5000$ Volt, $n = \sim 500$/Sek.).

2. Die Reinigung des Wasserstoffs.

Auf die Bedeutung sauerstoff-freien Wasserstoffs ist bereits oben hingewiesen worden. Eine besonders sorgfältige Reinigung erzielten wir in einer Anlage, die im wesentlichen von H. Kautsky und H. Thiele[19]) angegeben wurde.

Der Wasserstoff, der einer Bombe entnommen wurde, durchströmte, durch eine feinporige Porz.-Zelle eintretend, eine etwa 1 m hohe Säule von 20proz. Natriumhydrosulfitlösung. Dieser Lösung ist als Indikator Indigo zugegeben, der zu Indigweiß reduziert, die Lösung gelblich färbt. Sobald die Lösung verbraucht ist, schlägt die Farbe nach Blau um, indem das Indigweiß durch Sauerstoff zu Indigo oxydiert wird. Da die Aufnahme von Sauerstoff bei hinreichend niedriger Temperatur erfolgen soll, ist das Absorptionsrohr von einem mit Leitungswasser durchströmten Kühlmantel umgeben. Von hier gelangt der Wasserstoff durch eine Vorlage, die mit Kohlensäureschnee gekühlt werden kann, um den in ihm enthaltenen Wasserdampf auszufrieren, und weiter durch ein etwa 30 cm langes Rohr, das mit aktiver (und zwecks Auffrischung von Zeit zu Zeit im Vakuum erhitzter) A-Kohle gefüllt ist, um schließlich eine 40 cm lange Schicht von Phosphorpentoxyd zu durchströmen, aus der es durch den Regulierhahn H in das Entladungsgerät eintritt.

C. 1. Die Einwirkung der Entladung auf die reinen Lösungsmittel:

a) Dekalin. Da wir den Kautschuk nur in Lösung den Wechselentladungen aussetzen konnten, mußte zuerst festgestellt werden, welche wesentliche Veränderung etwa das reine Lösungsmittel unter dem Einfluß der Entladungen in einer Wasserstoffatmosphäre erfuhr. Als erstes untersuchten wir Dekalin, das ist Dekahydronaphthalin. Hier, wie bei allen kommenden Versuchen, wurde wie folgt vorgegangen: Der Entladungsraum R wurde zu zwei Dritteln, das sind etwa 250 ccm, mit Dekalin (später mit der betreffenden Lösung) gefüllt. Mit einer Wasserstrahlpumpe wurde nun evakuiert und anschließend so lange mit Wasserstoff gespült, bis alle Luft verdrängt war. Dann wurde der Wasserstoffstrom so geregelt, daß das Manometer M einen Druck von 19—20 mm Hg im Entladungsraum anzeigte.

Um jegliches Eindringen von Luft sicher zu vermeiden, wurde stets dafür gesorgt, daß außen, d. h. vor dem Regulierhahn H, ein Wasserstoffüberdruck von 45—50 mm Hg herrschte. Um diesen laufend beobachten zu können, war zwischen der Reinigungsanlage und dem Gerät ein zweites Manometer eingeschaltet.

Nachdem nun alle genannten Bedingungen erfüllt waren, wurde die Wechselspannung angelegt und so geregelt, daß im Erregerstromkreis die Stromstärke 0,2 Amp., im Primärstromkreis 0,45 Amp. bei einer Spannung von 110 V betrug, was im Sekundärkreis einer Spannung von 5000 bis 5500 V bei rund 10 mA entsprach. Während des Versuches wurde das Voltolrohr kräftig mittels Leitungswassers gekühlt. Die Temperatur des abfließenden Kühlwassers betrug 8—10° C. Die Elektrodenflüssigkeit im Rohre a hatte eine Temperatur von etwa 15° C.

Sofort nach Einschaltung des Stromes bemerkte man kräftiges Schäumen des Dekalins. Der Schaum gelangte durch das Rohr d in die große Kugel e_1, verflüssigte sich hier, und die Flüssigkeit floß durch f in den Reaktionsraum R zurück. Dieser stetige Kreislauf bewirkte, daß immer neue Flüssigkeitsoberflächen den Entladungen ausgesetzt wurden, und so das ganze im Apparat befindliche Dekalin gleichmäßig „elektrisiert" wurde. Nach etwa einstündiger Entladungsdauer nahm es eine gelbliche Farbe an, die vielleicht von spurenweiser Oxydation (Restfeuchtigkeit des einmal im Vakuum destillierten Dekalins) herrührte. Die Versuchsdauer betrug wie bei Fromandi[20]) 8 Stunden, die angelegte Spannung statt 5000 V 6200 V, um den etwas anderen Abmessungen unseres Versuchsgerätes Rechnung zu tragen. Nach jeder Stunde wurde der Versuch unterbrochen, eine kleine Probe dem Gerät entnommen und die Viskosität bestimmt (s. Abschn. D, a).

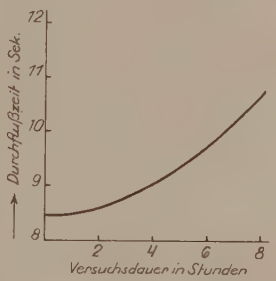


Fig. 2. Zunahme der inneren Reibung des Dekalins allein.

Fig. 2 gibt die Versuchsergebnisse wieder. In unseren späteren Versuchen mit Kautschuklösungen betrug die Versuchsdauer höchstens 4 Std., in der Regel nur 1 Std. Das als Lösungsmittel dienende Dekalin erfuhr aber in dieser Zeit weder eine große Erhöhung seiner inneren Reibung, noch zeigte es Neigung zu Ausscheidungen, selbst nicht bei Zusatz von Azeton. Ein Auftreten störender Polymerisate des Dekalins war mithin nicht zu befürchten, zumal bei der elektrischen Behandlung der Kautschuklösungen nur Spannungen von 5000 bis 5500 V angelegt wurden (vgl. aber noch Abschn. G).

b) Benzol. Unter folgenden Versuchsbedingungen setzten wir Benzol in unserem Gerät den elektrischen Wechselentladungen aus:

Erregerstromkreis: 0,2 Amp.
Primärstromkreis: 0,45 Amp., 110 V.

Sekundärkreis: 5500 V (etwa 500 Wechsel/Sek.). Überdruck in der Zuleitung des Wasserstoffs: 45 mm. Druck im Reaktionsraum 38 mm (infolge des höheren Dampfdruckes des Benzols).

[18]) Fromandi, loc. cit., s. a. L. Hock und L. Nottebohm, loc. cit.

[19]) H. Kautsky und H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **152**, 344 (1926).

[20]) Fromandi, loc. cit.

Während des Versuches wurde der Apparat mit Eiswasser gekühlt, dessen Austrittstemperatur 6—8 °C betrug.

Nach 4stündiger Versuchsdauer war eine Erhöhung der Viskosität nicht eingetreten. Außer einer gelben Färbung war an dem Benzol eine anderweitige gröbere Veränderung nicht wahrzunehmen, so daß auch Benzol als Lösungsmittel für Kautschuk keine Störungen erwarten ließ. Ebenso verhielt sich Toluol.

c) Pyridin. Hiermit wurde genau so verfahren wie mit Benzol, nur betrug der Druck im Reaktionsraum wieder 20 mm Hg. Statt mit Eiswasser wurde mit Leitungswasser gekühlt (Temperatur des Kühlwassers etwa 10 ° C). Eine wahrnehmbare, etwa störende Veränderung hat auch Pyridin unter dem Einfluß der elektrischen Entladungen nicht erfahren.

2. Die Einwirkung der Entladungen auf Kautschuklösungen.

a) Naturkautschuk. Bei unseren Versuchen mit Kautschuk benutzten wir zuerst ziemlich zähflüssige Lösungen (9 Proz., d. h. 9 g vorgewalzter und einmal mit Azeton umgefällter Crepe-Kautschuk in 100 g Lösung), meistens in Benzol, weil dieses Lösungsmittel seines erheblich niedrigeren Siedepunktes wegen sich leichter aus der Lösung abdampfen läßt als Dekalin. Indessen fand wegen ihrer schnell zunehmenden Zähigkeit schon nach einstündiger Versuchsdauer kein Umlauf dieser Lösungen mehr statt. Auf dem Innenteil a des Gerätes bemerkte man ein zähes, fest haftendes Gel, das mechanisch durch Abschaben entfernt werden mußte. Durch Ausfällen des übrigen, löslich gebliebenen Kautschuks mit Azeton wurde ferner eine offenbar niedrigere Polymerisationsstufe des Kautschuks abgetrennt, deren Untersuchung — nach Trocknung bei 50° C und 1 mm Hg Vakuum — im Abschnitte D beschrieben werden wird.

Setzten wir anstatt einer 9proz. eine 6proz. Lösung den Entladungen aus, so erfolgte der Umlauf im Gerät schneller, geriet aber erst nach 3 Stunden Versuchsdauer ins Stocken, weil nunmehr wieder Gelbildung eingetreten war.

Auch eine 3proz., an sich sehr dünnflüssige Kautschuklösung wurde 6 Stunden lang den Wechselentladungen unterworfen. Hierbei kam es nicht zur Gelbildung, aber der gelöste Kautschuk hatte, wie im Abschnitte D gezeigt werden wird, doch auch eine merkliche Veränderung erfahren (Tab. II).

b) Buna. Genau wie beim Naturkautschuk verfuhren wir auch mit Buna. Wir benutzten als Vertreter des synthetischen Kautschuks hauptsächlich Buna 85 (nach voraufgegangenem Auszuge mit Azeton). Rein äußerlich betrachtet, verhielten sich seine Lösungen unter dem Einfluß der Entladungen genau so wie diejenigen des Naturkautschuks. Wir arbeiteten wieder mit einer 3, 6 und 9proz. Lösung. Bei der 3proz. kam es auch hier nicht zur Gelabscheidung, während sie bei der 6proz. schon nach einer Stunde, bei der 9 proz. bereits nach einer $^1/_2$ Stunde Versuchsdauer eintrat, gleichgültig, ob wir Benzol oder Dekalin als Lösungsmittel benutzten.

Diese Versuche zeigen, daß Lösungen von Naturkautschuk wie von Buna 85 unter der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen, rein äußerlich gesehen, eine Veränderung erfahren, die sich bei hinreichend hoher Konzentration in zunehmender innerer Reibung und schließlich in Gelbildung auswirkt. Wurde übrigens zu einer 9proz. Lösung von Buna 32 ein Zusatz von 1 Proz. Vulkanisationsbeschleuniger „Vulkazit P“ (bezogen auf den Kautschuk) gemacht, so erreichte sie nach 14stündiger elektrischer Behandlung nur einen halb so großen Wert der inneren Reibung wie beim Fehlen dieses Zusatzes. Bei weiteren Untersuchungen in dieser Richtung läßt sich wohl auch die Auffindung von Zusätzen erwarten, die einem Fortschreiten der Polymerisation förderlich sind und ihre Wesensart mitbestimmen.

D. Die Untersuchung der Polymerisationsprodukte.

a) Naturkautschuk.

1. Viskosität. Wenn Kautschuklösungen durch „Elektrisierung“ eine Zunahme ihrer Zähflüssigkeit erfahren, die bis zur Gelbildung führen kann, so stellt dies offenbar die Folge einer eingetretenen Polymerisation dar, deren Fortschritt durch Bestimmung der inneren Reibung verfolgbar ist.

Zur Messung der Viskosität benutzten wir Ostwald'sche Viskosimeter mit Kapillaren von d = 1 mm (3proz. Lösung) und 1,5 mm (6proz. Lösung) Durchmesser und einer Länge von 8 cm. Ihr Fassungsvermögen betrug 2 cm³. Die Messungen wurden in einem Thermostaten bei 20° C ausgeführt. Da sie nur relative Vergleichswerte anstrebten, wurden lediglich die Durchflußzeiten in Sekunden beobachtet.

Wie Tabelle I und die Fig. 3 und 4 lehren, erfolgt der Viskositätsanstieg zuerst langsam, dann zunehmend schneller. Die Angaben beziehen sich auf Lösungen mit 3 und mit 6 Proz. Kautschukgehalt (Crepe) in Benzol, bei deren elektrischer Behandlung der Kühlmantel des Reaktionsrohres von Eiswasser durchflossen wurde.

Tabelle I.
Zunahme der inneren Reibung bei der Polymerisation von Naturkautschuk in Lösung.

Versuchsdauer in Stunden	Durchflußzeiten in Sekunden	
	a) 3proz. Lösg. d = 1 mm	b) 6proz. Lösg. d = 1,5 mm
0	26,5	10,0
1	27,5	10,8
2	28,4	11,9
3	29,5	13,2
4	31,0	
5	33,1	
6	35,4	
7	37,8	
8	40,8	

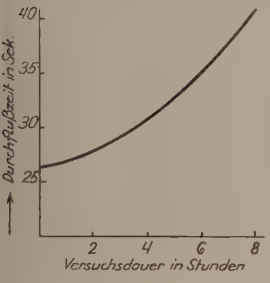


Fig. 3

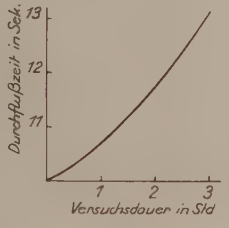


Fig. 4

Fig. 3. Durchflußzeiten einer 3 proz. benzolischen Lösung von Crepe-Kautschuk (d = 1 mm).
Fig. 4. Innere Reibung einer 6 proz. benzolischen Lösung von Crepe-Kautschuk (d = 1,5 mm).

Da bei diesen Versuchen immer etwas Benzol im Vakuum des Entladungsrohres verdampfte, wurde am Apparat eine Marke angebracht, bis zu der das verdunstete Benzol stündlich wieder aufgefüllt wurde.

2. Jodzahl.

Die Jodzahl — das ist die von 100 g Substanz (Kautschuk) aufgenommene Menge Jod in Gramm — gibt unmittelbar keinen Aufschluß über den Polymerisationsgrad. Bei unseren Versuchen war sie um so niedriger, je höher der Polymerisationsgrad stieg. So diente sie mittelbar doch als Maßstab für den Grad der Polymerisierung.

Die Ausführung der Jodzahlbestimmung erfolgte nach A. R. Kemp[21]). Sie ist im wesentlichen die modifizierte, auf Kautschuk übertragene Methode der Wijs'schen Jodzahlbestimmung, wie sie in der Öl- und Fettanalyse zur Anwendung gelangt:

[21]) A. R. Kemp, India Rubber J. 28. Mai 1927; siehe auch G. Fromandi, Kolloid-Beih. 37, 212 (1928).

Die Jodzahl des unbehandelten, durch wiederholtes Lösen in Benzol und Ausfällen mit Azeton gereinigten Naturkautschuks betrug 362,0 (theoretischer Wert: 372,8).

Die Jodzahlen der durch Elektrisieren gewonnenen Polymerisate dagegen schwankten zwischen 250 und 70 (genaue Daten siehe Tab. II).

3. Erweichungstemperatur.

Mit der Erhöhung der Viskosität, des „Molekulargewichtes", und der Erniedrigung der Jodzahl der gewonnenen Polymerisate war eine Erhöhung der Erweichungstemperatur verbunden. Sie wurde wie folgt ermittelt:

0,1 g der betreffenden Kautschuksorte wurde auf den Boden eines zweiteiligen, zylindrischen Aluminiumblockofens (Höhe etwa 8 cm, Durchmesser etwa 6 cm) gebracht, dessen oberer Deckelteil zwei mit Glas verschlossene Schaulöcher besaß, durch die der Kautschuk beobachtet werden konnte. Weiter führte durch diesen Deckel eine Bohrung, in der ein Thermometer saß. Der Ofen wurde mit kleinem Flämmchen aufgeheizt. Sobald die Substanz auf der Oberfläche zu „schwitzen" begann, wurde die Temperatur abgelesen. Das Anheizen mußte stets mit der gleichen Geschwindigkeit — langsam nach Norm — erfolgen. Verkürzt man die Anheizdauer um etwa die Hälfte, so liegt der Erweichungspunkt 4—5° C höher. Die Erweichungstemperatur des nicht „elektrisierten" Kautschuks lag bei 142° C, die des behandelten je nach dem Grade der Polymerisierung bei 152—200° C.

4. Verbrennungswärme.

Auch die Verbrennungswärme des Kautschuks kann als Kriterium für den erreichten Polymerisationsgrad gelten. Schon E. Geiger[22]) hatte gefunden, daß die Verbrennungswärme des von ihm dargestellten Polyzyklokautschuks 10548 cal/g, die des unveränderten Naturkautschuks 10700 cal/g, d. h. rund 1 Proz. weniger betrug[23]). Im Einklange hiermit fanden auch wir bei den von uns erhaltenen löslichen und unlöslichen Polymerisaten Erniedrigungen der Verbrennungswärme von $2^1/_2$ bis sogar 20 Proz. Wir bestimmten die Verbrennungswärmen in der

[22]) E. Geiger, Dissert. Nr. 422 T. H. Zürich 31 (1926).

[23]) An vollkommen gereinigtem Kautschuk wurde im Bureau of Standards (USA.) der Wert 10,82 · 10^3 cal ermittelt. Hier legen wir die selbstbestimmte Verbrennungswärme von mit Azeton einmal umgefälltem Naturkautschuk zugrunde, da es sich nur darum handelt, die bei der Polymerisation auftretende Änderung dieses Wertes kennenzulernen.

Roth'schen[24]) Mikrobombe und erhielten für Naturkautschuk (Crepe, einmal mit Azeton umgefällt), wie er als Ausgangsmaterial für die Polymerisationsversuche diente, eine Wärmetönung von $10{,}71 \cdot 10^3$ cal. Weitere Zahlenwerte enthalten die Tabellen II und III.

5. Elementaranalyse.

Daß es sich bei den unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladungen veränderten Kautschukproben tatsächlich um Polymerisationsprodukte handelte, zeigten die mit Hilfe des Verbrennungsgerätes von Reihlen-Weinbrenner ausgeführten Elementaranalysen. Nach erfolgter „Elektrisierung" war die Zusammensetzung die gleiche geblieben, nämlich die der Polyprene $[C_5H_8]_x$.

Theoretische Werte $(C_5H_8)_x$:
C = 88,15 Proz. H = 11,85 Proz.

Elementar-Halbmikroanalyse:

1. Unbehandelter Naturkautschuk (einmal mit Azeton umgefällter Crepe):

Einwaage:

1,2826 g	H_2O:	5,8597 g	CO_2:	7,0585 g
1,2609 g		5,8370 g		6,9886 g
0,0217 g		0,0227 g H_2O		0,0700 g CO_2

Daraus folgt:
C = 88,05 Proz. H = 11,70 Proz.

2. Polymerisate (hier ein Beispiel aus zahlreichen Versuchsreihen):

Einwaage:

2,2813 g	H_2O:	5,8816 g	CO_2:	7,1253 g
1,2606 g		5,8597 g		7,0586 g
0,0207 g		0,0219 g H_2O		0,0677 g CO_2

Daraus folgt:
C = 87,98 Proz. H = 11,80 Proz.

(Die an dem Glasrohre des Reaktionsgefäßes sich abscheidenden unlöslichen Polymerisate weisen übrigens einen gewissen Gehalt elektrisch zerstäubten Glases auf!)

6. Übersicht über die Einzelergebnisse aller Untersuchungsverfahren und ihre Vergleichung.

a) Naturkautschuk.

In der folgenden Tabelle II sind die Einzelwerte der Jodzahlen, Erweichungstemperaturen und Verbrennungswärmen zusammengestellt. Diese Daten zeigen, daß schon in 3proz. Lösung unter dem Einfluß der Wechselentladungen Polymerisation eintritt, die dann in 6proz. Lösung in der halben Versuchszeit augenfälliger wird, während man in 9proz. Lösung schon nach einstündiger Entladungsdauer einen hochpolymerisierten, unlöslichen Kautschuk erhält mit gänzlich anderen Eigenschaften, als sie das Ausgangsmaterial besitzt.

Tabelle II. Eigenschaften der Polymerisate aus Naturkautschuk.

Konzentr. der benzol. Lösung	Versuchsdauer in Stunden	Löslich (*l*) oder unlöslich (*u*)	Jodzahl	Erweichungstemperatur	Verbrennungswärme
(fest)	0	*l*	362,0	142° C	$10{,}710 \cdot 10^3$ cal/g
3 Proz.	6	*l*	256,0	146° C	$10{,}510 \cdot 10^3$ cal/g
6 Proz.	3	*l*	223,0	153° C	$10{,}390 \cdot 10^3$ cal/g
9 Proz.	1	*l*	223,4	153° C	$10{,}395 \cdot 10^3$ cal/g
9 Proz.	1	*u*	70,0	200° C	$8{,}690 \cdot 10^3$ cal/g

Die Bestimmungen erfolgten an Kautschukproben, die nach Ablauf der angegebenen Versuchszeiten, so weit sie nicht schon als unlösliche Abscheidungen entstanden waren, mit Azeton ausgefällt und im Vakuum getrocknet wurden (50° C und 1 mm Hg). In 6proz. Lösung trat nach 3, in 9proz. Lösung bereits nach 1 Stunde Abscheidung eines zähen Gels auf der Innenelektrode ein, und in der Regel wurden die Versuche zur Gewinnung der löslich gebliebenen Polymerisate in diesem Augenblicke abgebrochen. Setzte man sie darüber hinaus fort, so konnten größere Mengen des weiterhin entstehenden unlöslichen Anteils dadurch gewonnen werden, daß man das Gel mit viel Benzol ausschüttelte, um niedrige Polymerisate auszuwaschen und die Gel-Flocken fein zu verteilen. Aus dieser Aufschwemmung bzw. Lösung wurde in einer schnell laufenden Zentrifuge (Ultrazentrifuge d. Fa. Padberg, Düsseldorf, n = 36000/min.) der unlösliche Anteil abgetrennt und nach zehnstündigem Auswaschen mit Petroläther im Vakuum getrocknet. Aus der restlichen benzolischen Lösung wurde in der schon beschriebenen Weise das lösliche Polymerisat ausgefällt, das nahezu dieselben Eigenschaften aufwies wie das in 6proz. Lösung erzielte.

[24]) A. W. Roth, Z. Elektrochem. **30**, 417, 607 (1924).

b) Synthetischer Kautschuk (Buna 85).

1. Parallelversuche zu den Versuchen mit Naturkautschuk.

Zu den Versuchen mit synthetischem Kautschuk, die im übrigen denen mit Naturkautschuk völlig ähnlich verliefen, stand uns „Buna 85" zur Verfügung, der zur Entfernung darin enthaltener Alterungsschutzmittel zuvor mit Azeton im Soxlethgerät extrahiert worden war.

Es erübrigt sich, den Gang der Versuche und der vorgenommenen Trennungen und Bestimmungen im einzelnen zu schildern, da genau wie im Falle des Naturkautschuks verfahren worden ist. Es genügt daher, die Ergebnisse an Hand der zusammenfassenden Tabelle III vorzuführen.

Tabelle III. Eigenschaften der Polymerisate aus Buna 85.

Konzentr. der benzol. Lösung	Versuchsdauer in Stunden	Löslich (*l*) oder unlöslich (*u*)	Jodzahl	Erweichungstemperatur	Verbrennungswärme
(fest)	0	*l*	316,2	150° C	$10{,}615 \cdot 10^3$ cal/g
3 Proz.	7	*l*	226,0	164° C	$10{,}520 \cdot 10^3$ cal/g
6 Proz.	3	*l*	220,0	164° C	$10{,}450 \cdot 10^3$ cal/g
9 Proz.	1	*l*	230,0	164° C	$10{,}440 \cdot 10^3$ cal/g
9 Proz.	1	*u*	160,1	210° C	$8{,}200 \cdot 10^3$ cal/g

Tabelle IV.
Zunahme der inneren Reibung bei der Polymerisation von Buna 85 in Lösung.

Versuchsdauer in Stunden	Durchflußzeit in Sek. (d = 1 mm)
0	40,5
1	41,5
2	42,8
3	44,0
4	45,5
5	47,0
6	48,0
7	51,9

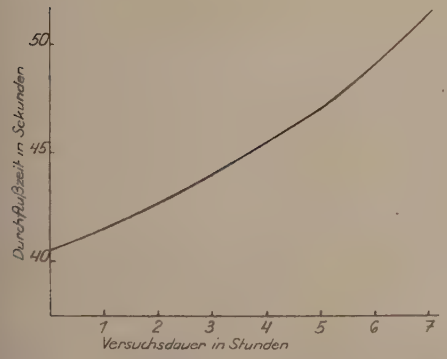


Fig. 5. Durchflußzeiten einer 3 proz. benzolischen Lösung von Buna 85 (d = 1 mm).

Daneben ist aus Tabelle IV und Fig. 5 der Verlauf des Viskositätanstiegs einer 3proz. benzolischen Lösung von Buna 85 in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer zu ersehen.

Es stand uns außerdem auch noch eine kleine Probe des niederpolymeren Buna 32 zur

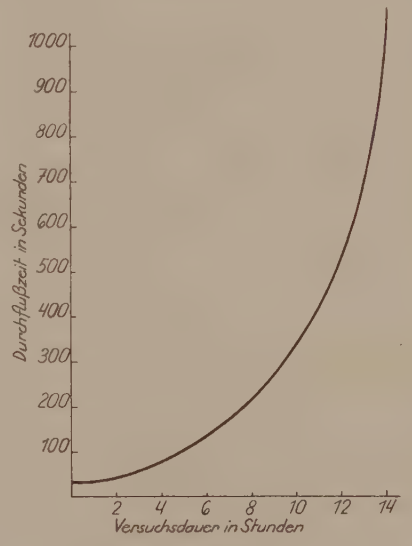


Fig. 6. Durchflußzeiten einer 9 proz. benzolischen Lösung von Buna 32.

Verfügung, dessen 9proz. Lösung gemäß Fig. 6 in gleicher Weise auf Zunahme der inneren Reibung untersucht wurde.

Bei der Beurteilung der ermittelten Jodzahlen ist zu beobachten, daß schon der Ausgangskautschuk eine niedrigere Jodzahl (316,2) aufwies als theoretisch zu erwarten wäre (468,0), wenn bei der ursprünglichen Polymerisation des Butadiens keine Zyklisierung oder Vernetzung auftreten würde.

Bei der Auswaschung des mit der Zentrifuge abgetrennten unlöslichen Gels mittels Petroläthers gingen aus einem erheblichen Vorrate

dieses Polymerisates so reichliche Mengen noch in das Gel eingeschlossener löslicher Anteile in den Petroläther über, daß noch einige Untersuchungen damit durchgeführt werden konnten. Es zeigte sich, daß dieser hartnäckig von dem Gel zurückgehaltene Anteil in der Tat Eigenschaften aufwies, mit denen er sich zwischen das lösliche und das ganz unlöslich bleibende Polymerisat einordnete, nämlich mit der Jodzahl 193 und der Verbrennungswärme: $10{,}19 \cdot 10^3$ cal/g.

Daß es sich auch bei Buna 85 nach erfolgter „Elektrisierung" um Polymerisationsprodukte handelte, bestätigte die Elementaranalyse, die die gleiche Zusammensetzung wie vorher, nämlich $(C_4H_6)_x$ ergab.

Theoretische Werte $(C_4H_6)_x$:

C = 88,1 Proz. H = 11,19 Proz.

Einwaage:

1,2846 g	H_2O: 1,4484 g	CO_2: 8,8091 g
1,2591 g	1,4232 g	8,7262 g
0,0255 g	0,0252 g H_2O	0,0829 g CO_2

Mithin:

88,65 Proz. und 11,01 Proz. H.

2. Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur auf den Verlauf der Polymerisation.

An Buna 85 studierten wir auch die Frage, welchen Einfluß das Lösungsmittel und die Temperatur auf den Verlauf des Vorganges und auf die Eigenschaften der hervorgehenden Polymerisate haben. Um vergleichbare Versuchsbedingungen durch weitgehenden Ausschluß der Verdampfung des flüchtigen Lösungsmittels zu erhalten, wurde während dieser Versuche das Gerät mit Eiswasser gekühlt. Die Abscheidungen des Gels traten in Lösungen von Dekalin, Benzol und Toluol nach gleichen Zeiten in durchaus gleichem Maße auf.

Ebenso ergaben Versuche bei 5° C, bei — 25° C und bei + 50° C einen durchaus ähnlichen Verlauf der Vorgänge, wobei bei — 25° statt Benzol Toluol und bei + 50° Dekalin als Lösungsmittel (in 9 Proz. Buna enthaltenden Lösungen) verwendet wurden.

Tabelle V gibt einen Ausschnitt aus den Versuchsergebnissen, die nach je 1 Stunde mit 9proz. Lösungen von Buna 85 gewonnen wurden.

Tabelle V. Elektrische Polymerisation von Buna 85 bei verschiedenen Temperaturen.

		Erweichungstemp.	Jodzahl
Lösliches Polymerisat	bei 5° C in Benzol polymerisiert . . .	219,1	152° C
	bei —25° C in Toluol polymerisiert .	220,0	152° C
Unlösliches Polymerisat	bei 5° C in Benzol polymerisiert . . .	168,1	195° C
	bei —25° C in Toluol polymerisiert .	180,0	193° C

Der Umsatz bei diesen Vorgängen ist in allen Fällen wesentlich abhängig von der durch das elektrische Bombardement erzwungenen Aktivierung der Molekeln und damit unabhängig von der Temperatur, die nur bei spontaner Aktivierung Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion haben würde.

E. Die wiederholte elektrische Behandlung von gelöstem Kautschuk.

1. Naturkautschuk.

Es ist oben gezeigt worden, daß beim Elektrisieren einer 9proz. Lösung von Naturkautschuk in Benzol ein Gel entstand, aus dem durch Zentrifugieren weitgehend ein lösliches und ein unlösliches Polymerisat abgetrennt wurden. Wie aus Tabelle II hervorgeht, unterscheidet sich der Polymerisationsgrad des löslichen Anteiles von dem des unlöslichen ganz erheblich. Sehr deutlich zeigt sich das in der Jodzahl und in der Erweichungstemperatur, vor allem auch im Werte der Verbrennungswärmen. Es erhob sich nun die Frage, ob man beim löslich gebliebenen Polymerisat nach Abtrennung bereits reichlich entstandener unlöslicher Anteile die Polymerisation durch erneute „Elektrisierung" noch höher treiben könnte. Hierzu wurde zunächst in bekannter Weise durch Zentrifugieren das Gel abgetrennt. Die alsdann verbleibende Lösung wurde durch Abdampfen des vor dem Zentrifugieren reichlich zugegebenen Benzols (bei etwa 30° C) wieder auf die Ausgangskonzentration (9 Proz.) gebracht und eine Stunde den Entladungen ausgesetzt. Nach dieser Zeit wurde das neuerdings entstandene Gel entfernt, mit überschüssigem Benzol geschüttelt und abzentrifugiert. Die zurückbleibende Lösung wurde wiederum durch Abdestillieren des Lösungsmittels (bei 30° C) auf die Ausgangskonzentration (9 Proz.) gebracht und ein drittes Mal 1 Stunde lang den Entladungen unterworfen.

Nachdem das Benzol abdestilliert worden war, wurden die noch löslichen sowie die unlös-

lichen Polymerisate aus der zweiten und aus der dritten elektrischen Behandlung auf Jodzahlen und Erweichungstemperaturen untersucht.

Man erkennt aus Tabelle VI, daß die zweimal wiederholte elektrische Behandlung zu keiner höheren Polymerisation des Kautschuks geführt hat. So ist die Jodzahl beim löslichen Präparat praktisch ebenso unverändert geblieben wie die des unlöslichen Anteils. Offenbar werden durch die elektrische Behandlung Vergrößerungen der ursprünglichen Molekeln bewirkt, die bei einem bestimmten Polymerisationsgrade zur Ausscheidung einer unlöslichen Form führen. Wiederholte elektrische Behandlungen können daher Polymerisate von beachtlich darüber hinausgehender Molekulargröße nicht liefern, sondern nur die bereits vorliegenden löslichen Anteile über die Schwelle der Ausflockung hinausführen, wonach sie einer weiteren wesentlichen Einwirkung kaum noch unterliegen dürften.

2. Synthetischer Kautschuk (Buna 85).

Auch Lösungen von Buna 85 (9 Proz.) wurden genau in der vorstehend geschilderten Weise wiederholter elektrischer Einwirkung ausgesetzt, wobei jedesmal die unlösliche Ausscheidung abgetrennt und der gelöst bleibende Rückstand auf die ursprüngliche Konzentration eingedunstet wurde. Die Versuche ähneln den in Tabelle VI mitgeteilten durchaus und führten zu den in Tabelle VII enthaltenen Einzelergebnissen, die wiederum lehren, daß die Polymerisation in der Lösung immer nur bis zu einem ganz bestimmten Grade fortschreitet, nach dessen Erreichung die nun stärker vernetzten Molekeln als Gel aus der Lösung ausgeschieden werden.

Tabelle VI. Wiederholte elektrische Behandlung von Naturkautschuk.

		Erweichungstemp.	Jodzahl
Unbehandelter Naturkautschuk		135° C	362,0
Lösliches Polymerisat	aus 1. Behandlung	145° C	248,0
	aus 2. Behandlung	146° C	238,0
	aus 3. Behandlung	145° C	246,2
Unlösliches Polymerisat	aus 1. Behandlung	200° C	71,0
	aus 2. Behandlung	200° C	71,0
	aus 3. Behandlung	197° C	70,6

Tabelle VII. Wiederholte elektrische Behandlung von Buna 85.

		Erweichungstemp.	Jodzahl
Unbehandelter Buna 85		150° C	316,2
Lösliches Polymerisat	aus 1. Behandlung	164° C	230,0
	aus 2. Behandlung	164° C	233,0
	aus 3. Behandlung	165° C	233,0
Unlösliches Polymerisat	aus 1. Behandlung	210° C	168,0
	aus 2. Behandlung	210° C	170,5
	aus 3. Behandlung	210° C	165,5

F. Versuche, Mischpolymerisate von Naturkautschuk und von Buna 85 mit Nicht-Kautschukstoffen herzustellen.

Es lag uns noch daran, festzustellen, ob sich z. B. Akrylsäurenitril ($CH_2 = CH - C \equiv N$) mit Naturkautschuk unter der Einwirkung der stillen Entladung verbindet, ob also ein sogenanntes Mischpolymerisat gebildet werden könnte.

Eine 10proz. Lösung von Nitril in Benzol, die wir zunächst für sich allein untersuchten, erfuhr nach einstündiger Entladungsdauer eine merkliche Viskositätserhöhung, trotzdem ein Teil des Nitrils der Verdunstung unterlag. Die Durchflußzeit der Lösung stieg dabei von 2,6 auf 3,1 sec.

Alsdann wurde gereinigter Kautschuk in Benzol unter Zusatz von 20 Proz. Nitril (bezogen auf den Kautschukgehalt) gelöst. Diese Lösung (enthaltend 6 Proz. Kautschuk und 1,2 Proz. Nitril) wurde 3 Stunden den Entladungen unterworfen; dann wurde der Kautschuk mit Azeton ausgefällt, 24 Stunden mit Azeton extrahiert und bei 50° C im Vakuum (1 mm Hg) getrocknet. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas zeigte keinen zusätzlichen Stickstoffgehalt des Präparates. Es ist also unter den beschriebenen Ver-

suchsbedingungen Akrylsäurenitril an Naturkautschuk nicht angelagert worden.

Ebensowenig gelang diese Anlagerung unter entsprechenden Versuchsbedingungen an Buna 85. Eine Entscheidung zu dieser Frage wäre selbstverständlich erst nach weitgehenden Veränderungen der Verfahrensweise möglich und lag zunächst noch nicht in unserer Absicht.

G. Technologisches.

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, galt es auch, das technologische Verhalten der neuen Kautschukarten festzustellen. Leider standen uns zu diesem Zwecke zunächst nur recht bescheidene Mengen der Polymerisate zur Verfügung, so daß insbesondere systematische Versuchsreihen zur Ermittlung der zweckmäßigsten Füllstoffe und Vulkanisationsmittel nach Art und Menge unterbleiben mußten. Ausgehend von einigen normalen Naturkautschukmischungen (z. B. vom Charakter einer Reifen-Laufgummimischung) beschränkten wir uns darauf, mit sehr kleinen Mischungsmengen Parallelmischungen unter Verwendung unserer Polymerisate herzustellen und zu vergleichen, wobei natürlich kein für jeden Einzelfall zweckmäßiger Einsatz der Vulkanisationsmittel usw. stattfand. Immerhin sind diese Versuche geeignet, ein erstes Bild vom technologischen Verhalten der aus Naturkautschuk und aus Buna 85 erzeugten Kautschukarten zu geben und darzutun, daß die Ausgangsstoffe infolge der elektrischen Behandlung technologisch wertvollere Eigenschaften erhalten haben. Herrn Dr. Konrad (I. G. Farbenindustrie A.-G. in Leverkusen) danken wir für die freundliche Bereitschaft, aus größeren Lösungsmengen durch schonende Verdunstung im Vakuum die benötigten Mengen löslicher Polymerisate gewinnen zu helfen, Herrn Dr. Grähling (Deutsche Dunlop Gummi-Compagnie A.-G. in Hanau) desgleichen für die Ausführung der mischungstechnischen Versuche.

Die hergestellten Mischungen wurden in Gestalt 3 mm starker Platten vulkanisiert (30, 60 und 90 Minuten bei 3 atü), aus denen kleine Normal-Probestäbe zwecks Aufnahme der Spannungs-Dehnungskurven ausgestanzt wurden. Laufgummiähnliche Mischungen aus Naturkautschuk und aus Naturkautschuk-Polymerisat zeigten dabei einen recht ähnlichen Verlauf dieser Kurven. Wurde Dekalin als Lösungsmittel während der Polymerisation verwendet, das (wohl auch schon in Gestalt seiner Polymerisate) im ausgetrockneten Kautschuk-Polymerisat zum Teil noch verblieb, so wurden bei Erhöhung des Schwefelgehaltes optimale Werte für die Bruchlast und Bruchdehnung gefunden, die denen der Naturkautschukmischungen mit dem niedrigeren wie mit dem höheren Schwefelgehalte merklich überlegen waren. — In Mischungen, die neben rund 10 Proz. Zinkoxyd nur die notwendigen Vulkanisationsmittel enthielten, erwies sich das Polymerisat aus Buna 85 dem unveränderten Buna merklich überlegen (doppelte Bruchlast, fast dreifache Bruchdehnung). Auf Zusatz von Gasruß (in Mischungen, deren Schwefelgehalt 2 Proz. vom Kautschukgehalt betrug) trat auch hier die erwartete Verfestigung auf, wobei mit Bunapolymerisat wieder bessere Werte erzielt wurden als mit unverändertem Buna 85. Die optimalen Werte für die Bruchlast und Bruchdehnung waren für Buna 85, für sein Polymerisat, für Naturkautschuk (Crepe, nicht behandelt): 100 kg/cm², 400 Proz; 142 kg/cm², 390 Proz.; 184 kg/cm², 400 Proz. Das Polymerisat rückt also in seinen Eigenschaften näher an den Naturkautschuk heran. Bei Steigerung des Schwefelgehaltes auf 3,4 Proz. wurden folgende optimalen Werte beobachtet: 140 kg/cm², 380 Proz.; 194 kg/cm², 420 Proz; 200 kg/cm², 300 Proz. Eine technisch einwandfreiere Vergleichung wäre nur möglich, wenn für jede der verwendeten Kautschukarten durch Reihenversuche die günstigsten Vulkanisationsbedingungen (Zusätze, Zeiten, Temperaturen) hätten ermittelt werden können. Dazu aber bedurfte es der Zubereitung ungleich größerer Mengen der neuen Kautschukpräparate, als uns zur Verfügung standen. Dennoch lassen die Versuche erkennen, in welchem Sinne die Polymerisation die Eigenschaften der Vulkanisate beeinflußt, so daß es nicht ungerechtfertigt erscheint, von einer weiteren Vervollkommnung des Polymerisationsverfahrens (mit Zusätzen usw.) sowie gründlicher Durcharbeitung der mischungstechnischen Fragen größere Erfolge zu erhoffen.

H. Zusammenfassung.

Es bestand die Absicht, mittels des Verfahrens der stillen elektrischen Entladungen aus Naturkautschuk wie aus synthetischem Kautschuk in Lösungen noch höhermolekulare Verbindungen aufzubauen. In beiden Fällen gelang es, Polymerisationsvorgänge hervorzurufen und Polymerisate verschiedener Molekulargröße zu erzeugen, wobei grundsätzlich in Benzol löslich bleibende Polymerisate von unlöslich zur Ausscheidung gelangenden, offenbar starke Vernetzung aufweisenden Formen zu unterscheiden sind. Die unlöslichen Anteile erweisen sich im

gereinigten und getrockneten Zustande als eine nicht elastische und nicht plastische Kautschukart und bilden mürbe, krümelige Flocken. Die löslichen Anteile dagegen haben Plastizität und Elastizität des ursprünglichen Kautschuks durchaus noch bewahrt und verhalten sich auch im technologischen Sinne wie Rohkautschuk. Unter Herstellung einiger Mischungen und Vulkanisate aus den Erzeugnissen konnte dieses Verhalten erwiesen werden, wobei bemerkenswert ist, daß ein aus Buna („Zahlenbuna 85") erzeugtes Vulkanisat einem aus unverändertem Naturkautschuk hergestelltem Vulkanisat merklich ähnlicher wird als einem Vulkanisat aus ursprünglichem Buna 85. Selbstverständlich bedürfte es weitergehender Entwicklungarbeit sowohl zur Erzielung besonderer Eigenschaften der in der neuen Weise erhältlichen Polymerisate als auch zur Abstimmung der Mischungszusätze (Art und Menge der Füllstoffe, der Vulkanisationsbeschleuniger, des Schwefelgehaltes), um festzustellen, welche technische Bedeutung diesen Erzeugnissen im allgemeinen oder für Sonderzwecke zukommen könnte. Immerhin ist mit der erhöhten Molekulargröße der Polymerisate aus Naturkautschuk oder aus „Zahlenbuna" eine beachtliche Heraufsetzung der Erweichungstemperaturen erzielt worden ohne Preisgabe der technologisch wichtigen Plastizität, Klebrigkeit und Löslichkeit, womit eine nicht unwesentliche technische Zielsetzung der Untersuchung schon erfüllt sein dürfte.

In theoretischer Hinsicht erwies sich die Bildung der hochmolekularen Kautschukformen als eine Polymerisation bei erzwungener Aktivierung der Molekeln. Der Ablauf des Vorganges war daher durch die elektrischen Versuchsbedingungen bestimmt und konnte durch eine Änderung der Temperatur zwischen — 25° C und + 50° C nicht sonderlich beeinflußt werden. Die Elementaranalysen aller Polymerisate ergaben immer die Grundformel des Isoprens bzw. die des Butadiens im Falle des synthetischen Kautschuks.

In chemischer sowie in physikalisch-chemischer Hinsicht können die erhaltenen Kautschukformen durch den Grad der Nichtsättigung, also durch ihre Jodzahlen gekennzeichnet werden, die mit steigender Molekulargröße abfallen. Thermochemische Messungen weiterhin, unter Bestimmung von Verbrennungswärmen im Mikrokalorimeter, erwiesen die aufgefundenen Polymerisationsvorgänge als exotherme Reaktionen, indem die Verbrennungswärmen der Polymerisate mit steigendem Polymerisationsgrade kleiner wurden. Der Fortschritt der Polymerisation — bis zum Eintritt einer Gelabscheidung — konnte durch Messung der inneren Reibung verfolgt werden.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Untersuchungen über Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie. II.[1] *

Von W. Mischke (Leipzig).

(Eingegangen am 18. Oktober 1939)

Anwendung der Zerschäumungsmethode auf das Schaumproblem beim Bier.

Bei der Bedeutung, die der Schaum für die Qualität eines Bieres hat, ist es verständlich, daß man sowohl durch Laboratoriums- als auch durch praktische Versuche sich bemüht hat, die Bedingungen zu finden, unter denen Biere mit gutem Schaum erhalten werden. Es ist wohl verständlich, daß solche Untersuchungen voraussetzen, daß man eine Methode kennt, mit deren Hilfe man die Schaumfähigkeit messen kann. Deswegen wird zunächst in Unterabschnitt A eine Schaummeßmethode beschrieben, während B eine Untersuchung über die schaumbildenden Bestandteile des Bieres enthält.

* D 15

[1]) Die vorangehende Veröffentlichung siehe Kolloid-Z. **90**, 17 (1940).

A. Die Messung der Schaumeigenschaften.

a) Bisherige Methoden.

Die Zahl der in der Brauereiliteratur veröffentlichten Schaummeßmethoden ist sehr groß. Man kann sie im wesentlichen in vier Gruppen einteilen, die als

1. Einschenkmethoden,
2. Schüttelmethoden,
3. Methoden der Schaumerzeugung durch fremde Gase und
4. Methoden der Schaumbildung durch Entbindung der im Bier enthaltenen Kohlensäure

bezeichnet seien.

Das ursprünglichste und einfachste Verfahren war, daß man das Bier aus einem Gefäß, z. B. einer Flasche, in ein anderes goß, z. B. in ein Bier-

glas. Mit anderen Worten, man schenkte das Bier ein, wobei man nur darauf achtete, daß man — soweit möglich — die gleichen Bedingungen einhielt. Menge, Güte und Haltbarkeit des Schaumes wurden nach dem persönlichen Eindruck beurteilt.

H. Schoberth[2]) liest das Schaumvolumen nach dem Eingießen ab und bewertet die Haltbarkeit des Schaumes mit errechneten Werten, die zwischen Null und Unendlich (entsprechend sehr gut bis sehr schlecht) liegen. Ähnlich arbeiten Baker und Hulton[3]). E. Helm[4]) beschreibt eine Vorrichtung, um das Bier in möglichst reproduzierbarer Weise einzuschenken. Er mißt das nach verschiedenen Zeiten durch Schaumzerfall entstandene Bier; und zwar stellt der nach 2 Minuten noch bestehende Schaum ein Maß für die Schaumbildungsfähigkeit dar. Der nach 10 Minuten noch bestehende „Restschaum" wird als Maß für die Schaumhaltigkeit benutzt.

P. Petit[5]) erzeugt zunächst durch Einschenken einen Schaum. Der verflüssigte Schaum wird dann abgetrennt und photometrisch der Trübungsindex P bestimmt. Nach dem Filtrieren wird desgleichen P_1 bestimmt. Nun soll

$$\frac{P - P_1}{P} \cdot 100$$

ein Maß für den Kolloidgehalt des Bieres darstellen, und zwar bedeuten hohe Werte große Kolloidteilchen, grobblasigen, rasch zerfallenden Schaum, niedere Werte kleine Teilchen, „sahnigen", festen Schaum. Als weiteres Charakteristikum wird P/v bestimmt, worin v das Volumen des aus dem Schaum entstandenen Bieres darstellt.

Eine Schüttelmethode wird von Windisch, Kolbach und Banholzer[6]) beschrieben. Auch Windisch und Bermann[7]) bedienten sich ihrer. Sie dient im allgemeinen nur zum unmittelbaren Vergleich zweier Lösungen.

Eine neuere Art der Schaummessung beschrieben Lüers und Schmal[8]). Durch ein bestimmtes Volumen entkohlensäuerten Bieres (200 ccm) wird aus einer Pukalkerze Luft, die in einem Windkessel unter 3,0 Atm. Druck steht, gedrückt, bis sich der Druck auf 2,8 Atm. vermindert hat. Es wird die anfängliche Schaumhöhe und der zeitliche Abfall derselben sowie das Aussehen des Schaumes beachtet [vgl. auch Leberle und Peschl[9])]. Geys[10]) arbeitet in ähnlicher Weise; nur nimmt er statt Luft Kohlensäure und vermeidet ein Entkohlensäuern des Bieres. Eine Änderung der Methode schlägt dann Wieninger[11]) vor. Er arbeitet mit einer Glasfilterplatte. Außerdem mißt er neben dem Originalbier das entkohlensäuerte Bier.

Blom und Prip[12]) erzeugen den Schaum ebenfalls durch fremde Kohlensäure, bestimmen aber den Schaum gravimetrisch. Der Schaum wird in einem Scheidetrichter mittels einer Chamberland-Kerze aus 200 ccm Bier erzeugt. Wenn der Schaum ca. 100 g wiegt, wird das Bier abgelassen und in Minutenabständen das restierende Schaumgewicht bestimmt. Nach den Verfassern ist der Schaumzerfall als Reaktion 1. Ordnung aufzufassen. Die Zerfallskonstante mal 1000 wird als Schaumzahl bezeichnet. Diese Zahl liegt um 200, und zwar sind Werte darunter als gut, darüber als leidlich bis schlecht zu bezeichnen.

Der Nachteil der bisher aufgezählten Methoden war, daß entweder zu geringe Reproduzierbarkeit vorlag (Einschenkmethoden) oder aber daß der natürliche Kohlensäuregehalt des Bieres nicht entsprechend beachtet wurde. Es ist klar, daß die Schaumbildung beim Bier, ganz abgesehen von den den Schaum begünstigenden Kolloiden, abhängig ist von der Menge der im Bier enthaltenen Kohlensäure sowie von der Festigkeit, mit der dieselbe im Bier festgehalten wird. Allerdings sind es nach Emslander[13]) auch schaumbildende Kolloide, die die Kohlensäure in der Lösung festhalten und eine stürmische Entbindung nach Art der Mineralwässer beim Einschenken verhindern. Findlay[14]) hat die Bindungsverhältnisse der Kohlensäure in Bier und verwandten Lösungen näher untersucht. Danach liegt die Kohlensäure im Bier in übersättigter Lösung vor. Infolge der vorhandenen, adsorbierenden Kolloide erfolgt bei Druckentspannung die Entbindung relativ langsam; ja es kann sogar nach dem Entweichen der ersten Kohlensäuremenge ein metastabiler Zu-

[2]) H. Schoberth, Weihenstephaner **11**, 26 (1935); Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **76**, 662 (1936).

[3]) Baker und Hulton, Wschr. Brauerei **42**, 239 (1925).

[4]) E. Helm, Wschr. Brauerei **50**, 241 (1933).

[5]) P. Petit, Brasserie et Malterie **24**, 141 (1934); ref.: Wschr. Brauerei **52**, 263 (1935).

[6]) Windisch, Kolbach und Banholzer, Wschr. Brauerei **40** (1925); **19—23** (1926).

[7]) Windisch und Bermann, Wschr. Brauerei **37**, 109 (1920).

[8]) Lüers und Schmal, Z. ges. Brauwes. **49**, 59 (1925).

[9]) Leberle und Peschl, Weihenstephaner **5**, 42 (1925).

[10]) Geys, Wschr. Brauerei **43**, 439 (1926).

[11]) Wieninger, Wschr. Brauerei **49**, 273 (1932).

[12]) Blom und Prip, Wschr. Brauerei **53**, 11 (1936).

[13]) Emslander, Z. ges. Brauwes. **26**, 685 (1903).

[14]) Findlay und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **3**, 169 (1908); J. chem. Soc. **97**, 536, 586; **99**, 1313; **101**, 1459; **103**, 636, 1170; **105**, 291, 1297; **107**, 282.

stand auftreten, wobei die Kohlensäure nur noch äußerst langsam entweicht.

Es ist klar, daß diese natürliche Kohlensäure für die Schaumbildung beim Eingießen mit maßgebend ist. Außerdem wird die nachperlende Kohlensäure immer neuen Schaum nachbilden und dadurch scheinbar den Wert der Schaumhaltbarkeit erhöhen.

Diesen praktischen Forderungen versuchen die Methoden von Kutter[15]) [s. a. Frank[16])] sowie von Schuster und Mischke[17]) gerecht zu werden.

Ersterer läßt den Schaum entstehen, indem er das Bier in eine evakuierte Bürette einströmen läßt. Schaum- und Biervolumen werden nach 2, 4, 6, 8, 10 Minuten abgelesen. Es wird eine Schaumziffer definiert, in der sowohl Schaumfähigkeit wie -haltbarkeit enthalten sind.

Nach der anderen Methode von Schuster und Mischke wird die Kohlensäure aus dem Bier mittels Glas- oder Quarzpulvers, das man einfallen läßt, entbunden. Das Schaumvolumen nach der ersten Minute (a) sowie die Schaumabnahme bis zur zehnten Minute (b) werden als Maße für die Schaumbildung und Schaumhaltigkeit benutzt. a^2/b ergibt eine Schaumzahl z, die als Charakteristikum für das gemessene Bier dient.

Wo. Ostwald und A. Siehr[18]) haben den Begriff der dynamischen Schaumfähigkeit entwickelt. Läßt man durch eine schaumfähige Flüssigkeit Gasblasen bestimmter Größe hindurchperlen, so entsteht ein Schaum, dessen zeitlicher Anstieg bei konstantem Gasstrom abhängig ist von der Schaumfähigkeit der zu messenden Lösung. Die zeitliche Volumenzunahme des Schaumes ergibt sich nämlich aus der Konkurrenz zweier entgegengesetzt verlaufender Vorgänge: Pro Zeiteinheit entsteht eine als konstant anzusehende Menge neuer Schaumblasen, dem entgegen wirkt der Schaumzerfall.

Für die nachfolgenden Messungen wurde folgende Meßvorrichtung benutzt. Am unteren Ende eines 60 mm i. L. weiten, von 10 zu 10 ccm geteilten Zylinderglasrohres ist durch eine Flanschenverschraubung eine auswechselbare Nickelplatte befestigt. Diese Nickelplatten sind mit je 10 nach Art der Spinndüsen gebohrten Löchern versehen. Benutzt wurden Lochweiten von 0,08 und 0,16 mm ⌀. Zur Einstellung eines bestimmten Gasdruckes wurde ein Spundapparat, wie er in Brauereien üblich ist, benutzt.

b) Modellversuche an Gelatinelösungen.

Für eine ideal schaumfähige Lösung müßte der zeitliche Schaumanstieg praktisch linear sein. Um an einem einfacheren Modell diese Verhältnisse näher kennenzulernen, wurden Versuche mit Gelatinelösungen angestellt. Dabei ergaben sich folgende Beobachtungen (siehe Fig. 17).

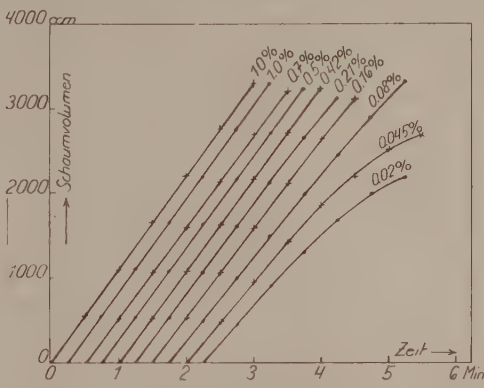


Fig. 17. Der zeitliche Schaumanstieg von Gelatinelösungen in Abhängigkeit von der Konzentration. Die Zerschäumung erfolgte bei 300 ccm Untersuchungslösung mit Stickstoff von 0,1 atm Druck durch 10 Düsen von 0,16 mm ⌀. (Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Anfänge der einzelnen Kurven jeweils um $^1/_4$ Minute nach rechts gerückt.)

Steht das schaumbildende Gas unter einem konstanten Druck und werden die Düsenweiten und das Volumen der Meßflüssigkeit konstant gehalten, so kann die Steigung des zeitlichen Schaumanstieges, der anfänglich fast immer linear ist, als Maß für die Schaumfähigkeit gelten. Es zeigt sich, daß diese Steigung (ausgedrückt in Liter Schaum/Minute) mit wachsender Verdünnung abnimmt. Bei geringerer Schaumfähigkeit fällt der lineare Teil weg und die Schaumkurve zeigt von vornherein einen zur Zeitachse konkaven Verlauf. Oft wird der Schaum auch bei schlechter Schaumfähigkeit zu grobblasig, es bilden sich im Schaum Hohlräume, so daß eine Ablesung des Schaumvolumens unmöglich ist. Bei höheren Schäumerkonzentrationen zeigt die Schaumkurve bisweilen einen zur Zeitachse leicht konvexen Verlauf (vgl. die späteren Schaummessungen an Diastaselösungen, Fig. 30). Man könnte diese Erscheinung vielleicht darauf zurückführen, daß der Druck auf die Grundfläche, der von einem Schaum ausgeübt wird, geringer ist als der der

[15]) Kutter, Z. ges. Brauwes. **51**, 201 (1928); **52**, 1 (1929).
[16]) Frank, Z. ges. Brauwes. **54**, 81 (1931).
[17]) Schuster und Mischke, Wschr. Brauerei **54**, 177 (1937).
[18]) Wo. Ostwald und Siehr, Kolloid-Z. **76**, 33 (1936).

entsprechenden Flüssigkeitsmenge, da der Schaum an den Wandungen des Meßrohres haftet und dadurch scheinbar an Gewicht verliert.

Im allgemeinen ist die Schaumfähigkeit bei höheren Konzentrationen praktisch konzentrationsunabhängig, was sich in einem parallelen Verlauf der geradlinigen Stücke ausdrückt. So ist z. B. in nachfolgender Tabelle (nach den Meßdaten der Fig. 17) bei Gelatinekonzentrationen von 1,0 bis herab zu 0,42 Proz. die Steigung der Geraden (ausgedrückt in Liter/Min.) praktisch konstant. Dann nimmt sie kontinuierlich ab.

Konzentration	Steigung (Liter/Min.)	Länge d. Geraden (Min.)
1,0 Proz.	1,10	> 3
1,0 Proz.	1,10	> 3
0,7 Proz.	1,08	> 3
0,5 Proz.	1,09	> 3
0,42 Proz.	1,09	> 3
0,21 Proz.	1,07	ca. 2,5
0,16 Proz.	1,06	ca. 1,75
0,08 Proz.	1,00	ca. 1,75
0,045 Proz.	0,96	ca. 1,0
0,02 Proz.	0,90	ca. 1,0

Denselben Verlauf zeigt die Länge der Geraden. Auch hier beginnt von 0,21 Proz. Konzentration an eine stetige Abnahme. Bei der verwendeten Lochweite von 0,16 mm ⌀ ist eine Messung über 3 Min. unmöglich, weil dann die Schaumhöhe die Länge des Meßrohres übersteigt. Die Länge des geradlinigen Teiles läßt sich natürlich nur angenähert angeben, da der ungefähre Fehler einer Ablesung bis ± 10 ccm betragen kann.

Imhausen[19]), der eine ganz ähnliche Schaummeßmethode entwickelt hat, benutzt in gleicher Weise den zeitlichen Schaumanstieg (mm/Min.) als Maß für die dynamische Schaumfähigkeit.

Für die Charakterisierung der Schaumfähigkeit einer Lösung scheint also die Steigung bzw. Länge des geradlinigen Teiles der Schaum—Zeit-Kurve verwendbar zu sein. Da die Länge desselben aus dem oben angeführten Grunde nicht so exakt festzulegen ist, dürfte die Steigung als Maß für die Schaumfähigkeit geeigneter sein. In Fig. 18 ist die Steigung des geradlinigen Teiles in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergegeben. Die Schaumfähigkeit steigt also zunächst, schon bei Gegenwart geringer Schäumermengen, sehr rasch an, um dann einem Sättigungswerte zuzustreben. Dieser Sättigungswert ist bei Gelatine schon bei einer Konzentration von etwa 0,4 Proz. praktisch erreicht. Für die Charakterisierung eines Schäumers dürfte die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Schaumfähigkeit sehr aufschlußreich sein, d. h. man könnte als Kennzeichen eines Schäumers die Konzentration benutzen, bei der die Schaumfähigkeit unabhängig von der Konzentration zu werden beginnt.

Die Steigung der Schaum—Zeit-Geraden ist selbstverständlich auch abhängig von dem Druck, unter dem das schaumbildende Gas steht. In Fig. 19 ist der zeitliche Schaumanstieg in Abhängigkeit vom Gasdruck für eine 0,5proz. Gelatinelösung dargestellt. In Fig. 20 sind die Steigungen dieser Geraden in Abhängigkeit vom Druck wiedergegeben. Man sieht, daß die Schaum-

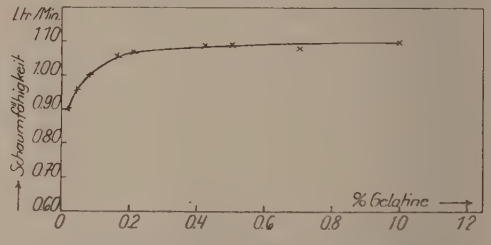


Fig. 18. Die Schaumfähigkeit, ausgedrückt in Liter Schaum/Min. (aus Fig. 17 entnommen), in Abhängigkeit von der Gelatinekonzentration.

Fig. 19. Der zeitliche Schaumanstieg von 0,5proz. Gelatinelösung in Abhängigkeit vom Zerschäumungsdruck. 300 ccm Meßflüssigkeit; Stickstoff; 10 Düsen von 0,16 mm ⌀.

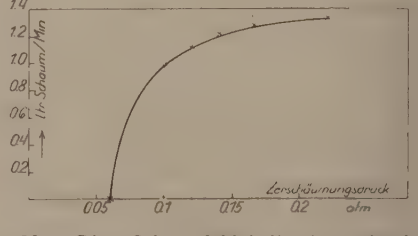


Fig. 20. Die Schaumfähigkeit (ausgedrückt in Liter Schaum/Min.) der Lösungen aus Fig. 19 in Abhängigkeit vom Zerschäumungsdruck.

[19]) Imhausen, Kolloid-Z. **85**, 234 (1938).

bildung bei höheren Drucken einem Grenzwert zustrebt. Der untere Schwellenwert von 0,06 Atm. wurde bestimmt als der Druck, bei dem das Gas durch eine überstehende Flüssigkeitsmenge von 300 ccm zu perlen beginnt. Es dürfte sich also empfehlen, bei höheren Drucken zu arbeiten, da die Schaumbildung dann von Druckschwankungen weitgehend unabhängig ist. Anderseits ist allerdings bei höheren Drucken die Schaumbildung sehr groß, so daß die Länge des Meßrohres vergrößert werden müßte. Außerdem wird dann die Ablesung ungenauer.

Des weiteren ist die Steigung der Schaum—Zeit-Geraden wesentlich abhängig von der Düsenweite. Aus diesem Grunde wurden schon Spinndüsenbohrungen verwendet, für deren lichte Weite eine Genauigkeit von $\pm$ 0,001 mm garantiert wird. Wollte man Glasfilterplatten verwenden, wie sie z. B. bei der Methode von Wieninger (loc. cit.) empfohlen werden, so sind die vorhandenen Poren verschieden weit und sprechen daher erst bei verschieden hohen Drucken an. So waren z. B. bei den verwendeten Spinndüsenplatten bei 300 ccm darüberstehender Lösung folgende Drucke notwendig, damit das Gas durch die Flüssigkeit perlte:

Durchmesser	Druck
0,16 mm	ca. 0,06 Atm.
0,08 mm	ca. 0,10 Atm.
0,04 mm	ca. 0,12 Atm.
0,02 mm	ca. 0,13 Atm.

Bei den Spinndüsen von 0,04 und 0,02 mm ⌀ ist bei den üblichen Drucken die Schaumbildung zu gering, auch neigen sie zu sehr zum Verkleben. Es wurde daher nur mit den Spinndüsen von 0,16 und 0,08 mm ⌀ gearbeitet.

Es wurde nun mittels obiger Schaummeßmethode der Einfluß von Säure- bzw. Laugenzusatz zu 0,5proz. Gelatinelösung studiert. Die Ergebnisse sind in Fig. 21 und 23 wiedergegeben. Insbesondere ein Zusatz von Alkali beeinträchtigt die Schaumfähigkeit von Gelatinelösungen sehr. In beiden Fällen wird mit wachsendem Zusatz von Alkali bzw. Säure die Schaumfähigkeit schlechter.

Es sei hier kurz darauf hingewiesen, daß die Schaumfähigkeit von Gelatinelösungen abhängig ist von dem Alter derselben. Die 0,5proz. Gelatinelösungen in Fig. 21 und 23 unterscheiden sich beträchtlich in ihrer Schaumfähigkeit, weil letztere bei der Messung ca. 4 Stunden älter war als die erstere. Sind die Lösungen etwa gleich alt, so stimmen sie auch sehr gut in ihrer Schaumfähigkeit überein, wie die beiden 1proz. Lösungen in Fig. 17 zeigen, die — zu verschiedenen Zeiten hergestellt — jedoch bald nach der Herstellung gemessen wurden.

Fig. 21. Zeitlicher Schaumanstieg von 0,5proz. Gelatinelösung, der auf 300 ccm Lösung 0, 1, 2, 4, 8 ccm 0,1 n H_2SO_4 zugesetzt sind. Stickstoff von 0,1 Atm. 10 Düsen von 0,16 mm ⌀.

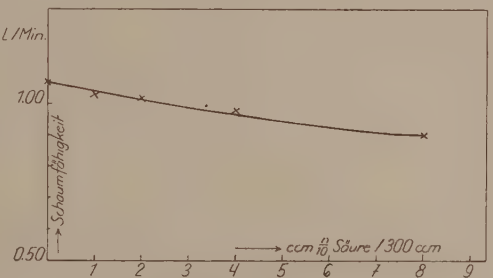


Fig. 22. Die Schaumfähigkeit der Lösungen aus Fig. 21 in Abhängigkeit vom Säurezusatz. Daten wie in Fig. 21 (s. o.).

Fig. 23. Zeitlicher Schaumanstieg von 0,5proz. Gelatinelösung, der auf 300 ccm Lösung 0, 1, 2, 4, 8 ccm 0,1 n KOH zugesetzt sind. Stickstoff von 0,1 Atm. 10 Düsen von 0,16 mm ⌀.

c) Messungen an Bieren.

Schließlich wurde dieses Schaummeßverfahren auf verschiedene Biere angewendet. Bei Verwendung einer Düsenplatte mit 10 Löchern à 0,16 mm ⌀ war bei einem Druck von 0,21 Atm. der zeitliche Schaumanstieg bei allen Bieren praktisch gleich. Es wurde daher bei demselben Druck mit Düsen von 0,08 mm ⌀ gearbeitet. Die Messung erfolgte mit Kohlensäure, um den wirklichen Schaumbildungsverhältnissen beim Bier möglichst nahe zu bleiben. Fig. 25 gibt die Meßergebnisse wieder. Es ergeben sich für die Biere Schaumfähigkeiten, die in ihrer Reihenfolge (nach Schaumfähigkeiten geordnet) recht gut mit denen nach anderen Methoden (z. B. Schuster und Mischke) erhaltenen übereinstimmen, bis auf Bier 4, das im allgemeinen mit die beste Schaumfähigkeit zeigt.

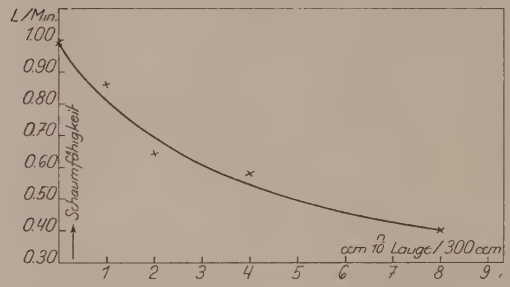


Fig. 24. Die Schaumfähigkeit der Lösungen aus Fig. 23 in Abhängigkeit vom Alkalizusatz. Daten wie in Fig. 23 (s. o.).

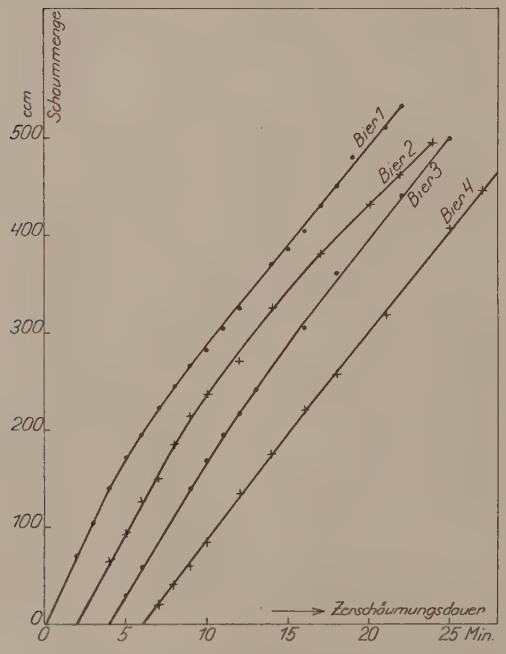


Fig. 25. Schaumfähigkeit verschiedener Biere. CO_2 von 0,21 Atm. 300 ccm Meßflüssigkeit. 10 Düsen von 0,08 mm ⌀. (Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Anfangspunkte der einzelnen Meßkurven jeweils um 2 Min. nach rechts verschoben.)

Bier	Dynamische Schaumfähigkeit	Schaumzahl nach Schuster und Mischke
1	0,035 Liter/Min.	228
2	0,031 Liter/Min.	210
3	0,029 Liter/Min.	187
4	0,022 Liter/Min.	224

Es liegt der Gedanke nahe zu versuchen, den Verlauf der Schaum—Zeit-Kurve mathematisch zu formulieren. Nimmt man mit Blom und Prip (loc. cit.) den Schaumzerfall als Reaktion erster Ordnung an, so würde sich für den zur Zeit t vorhandenen Schaum S ergeben:

$$S = a \cdot t \cdot e^{-kt},$$

wenn a das Volumen des pro Zeiteinheit entstehenden Schaumes ausdrückt. Die Zerfallskonstante k könnte dann als Maß für die Schaumfähigkeit dienen. Versucht man jedoch, die Meßkurven auf diese Weise zu berechnen, so zeigt sich nur geringe Übereinstimmung. Man wird also den Schaumzerfall nicht einfach als Reaktion erster Ordnung auffassen dürfen. Berücksichtigt man, daß der Schaum mit der Zeit sich in seinem Aufbau ändert, daß durch den Schaumzerfall z. B. eine Vergrößerung der Schaumblasen auftritt u. dgl., so ist es wohl auch verständlich, daß der Schaumzerfall durch eine so einfache Beziehung nicht darstellbar ist.

B. Zerschäumungsanalyse von Bier.

a) Bisherige Arbeiten.

Von den Arbeiten, die versuchen, die schaumbildenden Körper im Bier zu isolieren bzw. zu charakterisieren, seien folgende genannt:

Windisch und Bermann[20]) haben mit Hilfe der Ultrafiltration versucht, das Problem zu lösen; und zwar benutzten sie als Versuchsmaterial Biervorderwürze. Sie arbeiteten mit dem Zsigmondy'schen Trichterapparat[21]) und benutzten de Haën'sche Membranfilter[22]). Die

[20]) Windisch und Bermann, Wschr. Brauerei **36**, 319 (1919); **37**, 109, 121, 129, 137, 145, 153 (1920).
[21]) Zsigmondy, Z. angew. Chem. **1913**, 447.
[22]) Zsigmondy und Bachmann, Z. anorg. allg. Chem. **1918**, 103, 119.

Bezeichnung der Filter bezieht sich auf die Anzahl Sekunden, die bei 80 cm² filtrierender Fläche 100 ccm Wasser bei dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe zum Durchfließen brauchen. Sie fanden, daß der für das Schäumen wirksame Zerteilungsgrad durch die Filter 04 und 64 eingegrenzt wird, d. h. das Filtrat des 04-Filters schäumt unvermindert, das des 64-Filters schäumt nicht mehr. Das Verhältnis Eiweiß:Nichteiweiß in den Filterrückständen ist bei einer dunklen Vorderwürze von 16,2° Balling für das 04-Filter 79,3:20,7, für das 64-Filter 43,4:56,6 und bei einer hellen Vorderwürze von 12,3° Balling 25,0:75,0 (errechnet aus den Meßdaten der Verfasser). Die Verfasser haben außerdem die Filterrückstände in reversible und irreversible Anteile aufgeteilt. Sie unterscheiden Schaumbildner, die sie in den Albumosen, also in den Eiweißkörpern mittleren Zerteilungsgrades, sehen und Schaumhalter, die in den nichteiweißartigen Körpern enthalten sind. Hierher werden die Dextrine [vgl. auch Lintner[23])] sowie ganz besonders das von Lintner[24]) entdeckte Gerstengummi (Galactoxylan) gezählt. Das Gerstengummi konnte auch in der 64-Ultrafraktion durch seine Farbreaktion mit Orcin und Salzsäure, die die Dextrine nicht geben, nachgewiesen werden. Nach den Verfassern besteht ein Optimalverhältnis zwischen Schaumbildnern und -haltern. Für 10 ccm Würze waren 0,015 g Albumosen bzw. 0,15 g Gerstengummi nötig, um dieses Optimum zu stören.

Lüers, Geys und Baumann[25]) trennten den beim Abfüllen entstehenden Bierschaum ab und verglichen ihn mit dem Bier. Danach war der Stickstoff im Schaumbier angereichert, ebenso die Säure (insbesondere die flüchtige) und Pentosane. Die Oberflächenspannung im Schaumbier ist erniedrigt.

Lüers und Moninger[26]) stellten am System Gelatine/iso-Amylalkohol ein Optimum der Oberflächenspannung für Schaumbildung und -beständigkeit fest. Zusätze von 10 Millimol Kochsalz, 2 Millimol Glaubersalz oder 0,1 Millimol Eisensalz bewirken an dem System optimale Schaumverbesserung. Dieselbe Wirkung hat ein Zusatz von 0,001 Proz. Tannin. Maßgebend ist also eine Dispersitätsgradvergröberung auf einen optimalen Zerteilungsgrad. Der Einfluß desselben wurde auch durch Zugabe verschieden disperser Bariumsulfatniederschläge bestätigt.

Enders und Löther[27]) trennten die Melanoidine (die durch Kondensation von Aminosäuren mit Zuckern entstandenen Bierfarbstoffe) auf chromatographischem Wege ab. Es zeigte sich, daß diese Bierfarbstoffe einen günstigen Einfluß auf die Haltbarkeit des Schaumes haben.

Ein vorzügliches Mittel, die an der Bierschaumbildung beteiligten Stoffe zu bestimmen, gibt uns das von Wo. Ostwald und A. Siehr[28]) gefundene Verfahren der Zerschäumungsanalyse. Nach Wo. Ostwald und Steiner[29]) sowie auch Wilson und Ries[30]) ist die Oberflächenspannung kein ausreichendes Kriterium für die Schaumfähigkeit einer Lösung. Wo. Ostwald und Meißner[31]) zeigten, daß z. B. die Bildung fester Häutchen für die Schaumfähigkeit viel wichtiger ist als die Oberflächenaktivität. Mit Hilfe der Zerschäumungsanalyse war es nun möglich, aus dem Bier einen festen, nicht mehr schmelzenden, beständigen Schaum zu isolieren. Es liegt nun wohl der Schluß nahe, daß in diesem Schaum die „Schaumhalter" angereichert sind, daß also anderseits der Zerschäumungsrückstand daran verarmt sein muß.

b) Eigene Untersuchungen.

Für die Zerschäumungen wurde der in Abb. 2 dargestellte Kreislaufzerschäumungsapparat benutzt.

Zunächst wurden 500 ccm eines dunklen Bieres (etwa 13 Proz. Stammwürzegehalt) mit Preßluft von ca. 65 mm Hg-Druck durch eine Schottfritte 17 G 4 zerschäumt, wobei in Zeitabständen von ca. 5 Minuten die geschmolzene Schaumflüssigkeit abgetrennt wurde. Dabei wurden sechs verschiedene Spumatfraktionen erhalten. Der Rückstand betrug ca. 60 ccm; er schäumte noch, ging aber bei obigem Druck nicht mehr über. Die Ergebnisse:

[23]) C. I. Lintner, Z. ges. Brauwes. **1904**, 478.

[24]) C. I. Lintner, Z. ges. Brauwes. **1890**, 472; Z. angew. Chem. **1890**.

[25]) Lüers, Geys und Baumann, Z. ges. Brauwes. **43**, 185, 193, 201 (1920).

[26]) Lüers und Moninger, Wschr. Brauerei **52**, 385 (1935).

[27]) Enders und Löther, Wschr. Brauerei **53**, 305 (1936).

[28]) Wo. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. **76**, 33 (1936).

[29]) Wo. Ostwald und A. Steiner, Kolloid-Z. **36**, 342 (1925).

[30]) Wilson und Ries, Colloid Symposium Monogr., Madison **1925**, 145.

[31]) Wo. Ostwald und Meißner, Kolloid-Beih. **26**, 1 (1928).

Fraktion	1	2	3	4	5	6	Rückst.
Eiweiß %	0,751	0,746	0,811	0,739	0,754	0,771	0,692
Spez. Gew. $\frac{15}{15}$ . .		1,01958		1,01936	1,01893		
E_s		4,97		4,92	4,81		
E_w		6,54		6,37	6,24		
Alkohol		3,54		3,28	3,25		
ber. Stammwürze .		13,34		12,70	12,52		

In dieser Übersicht bedeutet E_s den scheinbaren und E_w den wirklichen Extrakt. Die letzte Spalte enthält die berechnete Stammwürze. Die Fraktionen 1, 3 und 6 und der Rückstand waren zu gering, als daß die entsprechenden Werte bestimmt werden konnten.

Die Werte für den Gesamteiweißgehalt, der in je 20 ccm der Fraktionen nach Kjeldahl bestimmt wurde, zeigen keinen eindeutigen Verlauf. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß ja nicht der in 5 Minuten gebildete Schaum gemessen wird, sondern das in 5 Minuten aus dem Schaum abgetropfte Bier, das auch aus früher entstandenem Schaum stammen kann. Ganz eindeutig ist jedoch und hier auch am wichtigsten, daß der Eiweißgehalt im Rückstand wesentlich niedriger liegt als in den verschiedenen Fraktionen. Desgleichen nehmen auch Extrakt wie Alkohol im Laufe der Zerschäumung ab. Im Gegensatz zu den später aufgeführten Versuchen ist hier auch die Extraktabnahme bedeutend. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß wir hier, in einem dunklen Bier, sehr viele Dextrin- und Karamelsubstanzen vorliegen haben, die, wie später gezeigt wird, sich an der Schaumhaltung beteiligen. Der Alkoholverlust ist wohl auf Verdunstung zurückzuführen, die ja bei der großen Oberfläche eines Schaumes besonders intensiv sein muß.

Ein helles Bier (Märzen) wurde mittels der Kreislaufmethode mit Preßluft zerschäumt. Es bildet sich dabei ein nicht mehr schmelzender Schaum. Der Rückstand schäumt unvermindert weiter; der entstehende Schaum zeigt aber keine Beständigkeit mehr. Es wurden nun Ausgangsbier und Zerschäumungsrückstand analysiert und die Ergebnisse miteinander verglichen:

	Bier	Rückstand
Spez. Gew. (15/15) . .	1,0113	1,0123
Wirklicher Extrakt . .	4,48 Proz.	4,49 Proz.
Alkohol	3,54 Proz.	3,04 Proz.
Ber. Stammwürze . .	11,36 Proz.	10,40 Proz.
Gesamteiweiß	0,504 Proz.	0,495 Proz.
Albumine	0,026 Proz.	0,027 Proz.
Albumosen	0,066 Proz.	0,046 Proz.
Peptone	0,092 Proz.	0,092 Proz.
Reststickstoffsubstanz .	0,320 Proz.	0,330 Proz.
Gesamtdextrose (nach der Inversion) . .	5,19 Proz.	4,80 Proz.

Das spezifische Gewicht, der Extrakt und der Alkohol wurden nach der üblichen refraktometrischen Methode mittels Bierspindel und Zeiss-schem Eintauchrefraktometer bestimmt. Die Stammwürze wurde aus Extrakt und Alkohol nach der Balling'schen Formel berechnet. Das Gesamteiweiß wurde in 25 ccm der Lösungen nach Kjeldahl bestimmt. Zur Umrechnung auf Eiweiß wird der gefundene Stickstoffgehalt mit 6,25 multipliziert. Für die Bestimmung der Albumine werden 100 ccm Bier mit einigen Tropfen Salpetersäure auf etwa die Hälfte eingekocht. Man filtriert durch ein stickstoffreies Filter und bestimmt dann den Stickstoff im Filter nach Kjeldahl. Zur Bestimmung der Albumosen wird das Filtrat auf 40—50 ccm eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und in der Kälte mit Zinksulfat gesättigt. Nach mehrstündigem Stehen werden die ausgeflockten Albumosen abfiltriert und nach Kjeldahl bestimmt. Zur Bestimmung der Peptone wird das Filtrat auf 250 ccm aufgefüllt. 100 ccm hiervon werden zur Fällung mit stark saurer Natriumphosphorwolframatlösung versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nach zwölfstündigem Stehen wird abfiltriert und der Stickstoff im Filter nach Kjeldahl bestimmt. Der Reststickstoff (Aminosäuren usw.) wird berechnet: Gesamtstickstoff — (Albumine + Albumosen + Peptone) = Reststickstoff. Diese Vorschrift ist dem Lehrbuch von König[32]) entnommen.

Bei diesem Versuch zeigt also der Extrakt keine Abnahme, sondern bleibt innerhalb der Analysenfehler konstant (eine geringe Zunahme ist durch die Verdunstung von Flüssigkeit erklärlich). Der Alkohol nimmt wiederum ab. Dementsprechend fällt auch die berechnete Stammwürze. Der Gesamtstickstoff zeigt ebenfalls eine Abnahme. Es wurde nun mit Hilfe der obigen Fraktionierung untersucht, welche Eiweißfraktion besonders abgenommen hat. Während die Albumine und Peptone praktisch konstant bleiben, zeigen die Albumosen eine beträchtliche Abnahme von etwa 30 Proz. Die Zunahme des Reststickstoffs ist nicht ohne weiteres erklärlich, wenn sie nicht

[32]) J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe (Berlin 1911).

auf Analysenfehler zurückgeführt werden soll, die sich hier, wo die Werte als Differenz errechnet werden, natürlich stark summieren können. Beträchtlich ist auch die Abnahme des Gesamtdextrosewertes, der nach vollständiger Inversion mittels Fehling'scher Lösung bestimmt wurde (7,5 Proz. Abnahme). Da der Extrakt (Maltose) nicht abgenommen hat, kann er nur auf einer Abnahme von Dextrinen und ähnlichen Stärkeabbauprodukten beruhen. Der Zerschäumungsrückstand läßt beim Versetzen mit basischer Bleiazetatlösung kein Bleihumulat ausfallen. Das Humulon des Hopfens dürfte also praktisch vollständig in den Schaum übergegangen sein. Dementsprechend sind auch die übrigen Befunde: Der Rückstand zeigt im Gegensatz zum Ausgangsbier keinerlei Bittergeschmack mehr. Der trockene Schaum zeigt braune Stellen, ähnlich wie die bei der Gärung auftretenden Kräusen; sein Geschmack ist neben einem merklichen Süß (von Zuckern, Dextrinen usw.) stark bitter.

Der bei der Zerschäumung erhaltene pulverisierbare Schaum wurde nach Kjeldahl auf seinen Eiweißgehalt untersucht. Dabei wurden mit ziemlich hohen Schwankungen 42 Proz. Eiweiß im lufttrockenen Schaum gefunden.

Die weiteren Eiweißfraktionierungen wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von Lundin[33]) durchgeführt.

Die Albumine werden wie vorher durch Hitzekoagulation abgeschieden.

Tannineiweiß: 125 ccm der Untersuchungslösung werden in einem 200er Meßkolben auf ca. 180 ccm aufgefüllt. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure temperiert man auf genau 20° C und setzt dann 10 ccm 16proz. Tanninlösung zu. Nach dem Auffüllen zur Marke wird noch einige Zeit bei 20° C stehen gelassen. Es wird dann durch ein Faltenfilter filtriert. In 50 ccm des Filtrats wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Der vierfache Stickstoffwert mit dem Eiweißfaktor 6,25 multipliziert ergibt die nicht durch Tannin fällbaren Eiweißkörper und Aminosäuren. Die Differenz gegen das Gesamteiweiß ergibt das Tannineiweiß, das etwa die Albumine und Albumosen umfaßt. Tannineiweiß—koagulierbares Eiweiß ergibt also die vorhandenen Albumosen.

Phosphormolybdänsäureeiweiß: 125 ccm der Untersuchungslösung werden wie bei der Tanninfällung behandelt, nur versetzt man statt mit Tanninlösung mit einer 20proz. Phosphormolybdänsäurelösung. Die Phosphormolybdänsäure fällt alle Eiweißkörper und -abbauprodukte bis etwa herab zu den Peptonen. Die Berechnung erfolgt wie vorher. Die Differenz gegen das Gesamteiweiß gibt das Phosphormolybdänsäureeiweiß. Phosphormolybdänsäurefällung—Tanninfällung ergibt die vorhandenen Peptone.

Diese Methode der Fraktionierung wurde nochmals auf ein Bier, und zwar auf dieselbe Sorte wie im vorhergehenden Versuch (Märzen), angewendet. Es wurde wieder mit Luft zerschäumt. Die Ergebnisse:

	Bier	Rückstand
Gesamteiweiß	0,523 Proz.	0,491 Proz.
Albumine	0,041 Proz.	0,039 Proz.
Albumosen	0,047 Proz.	0,021 Proz.
Peptone	0,060 Proz.	0,064 Proz.
Reststickstoffsubstanz .	0,375 Proz.	0,367 Proz.

Also auch hier liegt die Abnahme des Gesamteiweißes hauptsächlich bei den Albumosen (55 Proz.). Geringe Schwankungen in der letzten Stelle können auf kleinen Analysenfehlern beruhen. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte für Albumosen und Peptone müssen nicht mit denen nach der früheren Methode erhaltenen übereinstimmen, da einmal die Grenzen für die einzelnen Eiweißfraktionen gar nicht genau festgelegt werden können und zum anderen die gefällten Mengen vom Fällungsmittel und auch von den Fällungsbedingungen (wie Konzentration, Temperatur usw.) abhängig sind.

Der trockene Schaum aus diesem Versuch wurde analysiert:

Wasser . . . 9,5 Proz.
Eiweiß . . . . 73,5 Proz.

Auch hier streuten die Einzelbestimmungen sehr, so daß man den trockenen Schaum als stark inhomogen betrachten muß.

Man kann aus diesen Versuchen schließen, daß die Albumosen von den Eiweißkörpern in der Hauptsache an der Schaumbildung beteiligt sind. Dieses Ergebnis würde mit den Ergebnissen von Windisch und Bermann (loc. cit.) übereinstimmen. P. Petit[34]), Emslander[35]) und Geys[36]) weisen auch darauf hin, daß für die Schaumfähigkeit eines Bieres ein mittlerer Zerteilungsgrad optimal ist. Die Zerschäumungsrückstände zeigen gegen das Ausgangsbier eine geringe Farbaufhellung. Dies würde den Beobach-

[33]) Entnommen aus Pawlowski-Doemens, Die brautechnischen Untersuchungsmethoden (1932).

[34]) P. Petit, Brasserie et Malterie **22**, 129 (1932); übers. Wschr. Brauerei **49**, 278 (1932).

[35]) Emslander, Wschr. Brauerei **39**, 115 (1922).

[36]) Geys, Wschr. Brauerei **43**, 439 (1926); **44**, 145 (1927).

tungen von Enders und Löther (loc. cit.) entsprechen, daß die Bierfarbstoffe (Melanoidine) einen günstigen Einfluß auf die Schaumhaltigkeit haben. Damit im Einklang steht, daß das Filtrat von der Tanninfällung deutlich aufgehellt ist, obwohl die Hauptmenge der Farbstoffe erst mit Phosphorwolframsäure fällt. Das Verschwinden der Bleihumulatfällung im Zerschäumungsrückstand erweist, daß auch die Hopfenharze, zumindest das Humulon, an der Schaumbildung beteiligt sind. Diese Tatsache wurde wohl von allen Forschern bestätigt, z. B. Krauss[37]), Blom[38]) und Schoberth[39]). Der Gesamtdextroseverlust im Rückstand spricht für die von Lintner[40]) betonte Beteiligung der Dextrine an der Schaumhaltung.

c) Weitere Untersuchungen und Nutzanwendung für die Praxis.

Für das praktische Problem der Herstellung von Bieren mit guten Schaumeigenschaften wird man also darauf achten müssen, daß während des Herstellungsganges der optimale Dispersitäts- und Solvatationsgrad der schaumbildenden Körper erhalten bleibt. Man wird also mit Hilfe der Kreislaufzerschäumung, sofern sie in jedem Falle haltbare Schäume liefert, das Bier bei seinem Herstellungsgang verfolgen können. Ebenso aufschlußreich ist, nachdem die wichtige Rolle der Albumosen nachgewiesen ist, eine Eiweißfraktionierung im Verlaufe der Bierbereitung.

Beim Weichen der Gerste wird zu große Wasseraufnahme ein zu rasches Keimen und damit eine zu starke Eiweißlösung bedingen[41]). In der Mälzerei wird durch eine kalte Haufenführung bei mäßig langem Blattkeim der enzymatische Eiweißabbau zurückgehalten. Man wählt daher schon in der Praxis, besonders bei hellen Bieren vom Pilsener Typus, dieses Mälzungsverfahren, um besonders schaumkräftige Biere zu erhalten. Auf der Darre wird ein möglichst rascher Wasserentzug den nachträglichen Eiweißabbau weitgehend verringern. Hohe Abdarrtemperaturen bedingen eine weitgehende Abtötung der proteolytischen Enzyme, so daß der Abbau im Sudhaus gezügelter verläuft, sind aber — besonders bei hellen Bieren — meistens mit der Farbbildung nicht vereinbar.

Im Sudhaus hat das Brauwasser insofern einen Einfluß, als es das p_H und damit das Tempo des proteolytischen Abbaus mitbestimmt. Es ist bekannt, wie man bei der Sudhausarbeit albumosenreiche Biere erzielt. Die Gefahr bei der Herstellung solcher Biere ist nur, daß Hand in Hand mit einem größeren Albumosengehalt eine größere Kälteempfindlichkeit des Bieres geht[42]). Nach Kolbach und Buse[43]) wird die größte Menge von Albumosen bei Maischtemperaturen zwischen 60° bis 70° C erzielt. Ein Maischverfahren, das besonders diese Temperaturen einhält, ergibt nach Schönfeld[44]) auch bei der Verarbeitung gutgelöster Malze eine sehr gute Schaumhaltigkeit der Biere, „verschiedentlich sogar eine bessere". Eine zu lange Maischzeit ist zu vermeiden, da sich sonst der Anteil der Albumosen am Gesamteiweiß verringert infolge einer Zunahme der niederen Abbaukörper. Verschiebung des p_H nach dem sauren Gebiet verringert ebenfalls den Anteil der Albumosen am Gesamteiweiß. Schwarz und Laufer (loc. cit.) empfehlen zur Erzielung schaumbeständiger Biere die Anwendung des Hoch-Kurz-Maischverfahrens [vgl. dagegen die Angaben von Raux[45])]. Ein allzu weitgehender Eiweißabbau ist auch nach Abramov (loc. cit.) zu vermeiden. Anderseits stören jedoch auch zu große Eiweißkolloide[46]).

Auffällig ist, daß eine Vorderwürze beim Zerschäumen keinen haltbaren Schaum gibt. Dementsprechend ist auch der Unterschied zwischen Würze und Rückstand (vor dem Schmelzen des Schaumes abgetrennt) nur gering.

	Würze	Rückstand
Gesamteiweiß	1,037 Proz.	1,018 Proz.

Beim längeren Kochen der Würze oder Zusatz von Ferrichlorid wird der Schaum beständig. Es spricht diese Beobachtung dafür, daß man tatsächlich, wie es z. B. Windisch und Bermann (loc. cit.) tun, beim Bier zwischen Schaumbildnern und Schaumhaltern unterscheiden muß. Es ist also in diesem Falle eine gewisse Anzahl grob disperser Eiweißkörper (durch Hitze bzw. Eisensalz koaguliert) nötig, damit der Schaum beständig ist.

Beim Hopfenkochen wird Menge und Art des zugegebenen Hopfens, Dauer und Intensität des Kochens sowie das p_H der Würze für die Bruch-

[37]) Krauss, Wschr. Brauerei **49**, 409 (1933).
[38]) Blom, Wschr. Brauerei **53**, 25 (1936).
[39]) Schoberth, Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **76**, 662 (1936).
[40]) Lintner, Z. ges. Brauwes. **1904**, 478.
[41]) Abramov, Böhm. Bierbr. **63**, 371 (1936).
[42]) R. Schwarz und St. Laufer, Amer. Brew. **70**, 30 (1937); ref.: Wschr. Brauerei **55**, 62 (1938).
[43]) Kolbach und Buse, Wschr. Brauerei **50**, 265 (1933).
[44]) Schönfeld, Brauerei und Mälzerei, 3. Bd., 73 (1935).
[45]) Raux, Brasserie et Malterie **22**, 85 (1932); **23**, 71 (1933); ref.: Wschr. Brauerei **49**, 235 (1932); **50**, 207 (1933).
[46]) Emslander, Z. ges. Brauwes. **26**, 685 (1903).

bildung und damit für die Abscheidung des größten Teiles des koagulierbaren Eiweißes maßgebend sein. Karbonathaltige Brauwässer verringern die durch die Hopfengabe bewirkte p_H-Verschiebung zum isoelektrischen Punkt ($p_H = 5{,}0$—$5{,}2$), Gipswässer verstärken sie. Dementsprechend werden Gipswässer die Bruchbildung begünstigen, weil sie das p_H der Würze stärker nach dem sauren Gebiet verschieben.

Eine Ausschlagwürze von 11,80 Proz. Extraktgehalt wurde mit Kohlensäure im Kreislauf zerschäumt:

	Würze	Rückstand
Gesamteiweiß	0,719 Proz.	0,664 Proz.
Koagulierbares Eiweiß	0,033 Proz.	0,027 Proz.
Albumosen	0,126 Proz.	0,064 Proz.
Peptone	0,138 Proz.	0,138 Proz.
Reststickstoffsubstanz .	0,422 Proz.	0,435 Proz.
Extraktgehalt	11,80 Proz.	12,10 Proz.

Auch hier also, bei einer wesentlich eiweißreicheren Lösung, als es das Bier darstellt, beruht die Abnahme des Gesamteiweißes besonders auf einem Entzug von Albumosen (ca. 49 Proz.). In geringerem Maße scheinen sich auch die Albumine an der Schaumbildung zu beteiligen. Auffällig ist, daß während der Zerschäumung der Extrakt beträchtlich zunimmt. Wir müssen auch hier die Erklärung in Verdunstung suchen. Der bei diesem Versuch anfallende Schaum ergab bei der Analyse:

Wasser . . . 9,7 Proz.
Eiweiß . . . . 25,4 Proz.

Wir können also folgern, daß einmal die Kreislaufzerschäumung bei unvergorener Würze im Prinzip dieselben Ergebnisse zeigt wie beim Bier, und daß zum anderen Kohlensäure auch an Stelle von Luft zur Zerschäumung verwendet werden kann.

Verfolgt man den Werdegang des Bieres während des üblichen Arbeitsganges von der Ausschlagwürze bis zum fertigen Bier mit Rücksicht auf die Eiweißverhältnisse, um insbesondere den Verlauf des Albumosengehaltes zu kontrollieren, so ergibt sich folgender Überblick. Als Versuchsmaterialien dienten helle Biere:

I. vom Pilsener Typus,
II. ein Märzenbier.

Die Probenahmen erfolgten:

1. Am Würzekessel vorm Ausschlagen,
2. auf dem Kühlschiff vorm Ablaufen (ca. 60° C),
3. am Kühlapparat während des Würzelaufens,
4. im Gärkeller nach dem Anstellen,
5. im Gärkeller beim Schlauchen und
6. im Lagerkeller vorm Ziehen.

	Gesamteiweiß Proz.	Albumine Proz.	Albumosen Proz.	Peptone Proz.	Rest Proz.
			I.		
1.	0,638	0,031	0,124	0,124	0,359
2.	0,627	0,028	0,118	0,125	0,356
3.	0,627	0,029	0,115	0,127	0,356
4.	0,592	0,028	0,104	0,135	0,325
5.	0,496	0,011	0,084	0,134	0,267
6.	0,491	0,010	0,084	0,074	0,322
			II.		
1.	0,645	0,025	0,105	0,121	0,394
2.	0,625	0,024	0,102	0,123	0,376
3.	0,655	0,025	0,100	0,132	0,398
4.	0,590	0,023	0,085	0,122	0,360

Während der nach dem Ausschlagen folgenden Abkühlung auf dem Kühlschiff und Kühlapparat erfolgt, wie aus vorstehenden Messungen hervorgeht, mit der Trubabscheidung eine Verminderung der Albumine und Albumosen, während die Peptone, Peptide und Aminosäuren etwa konstant bleiben. Viel wichtiger jedoch für die Schaumfähigkeit eines Bieres als die Mälzung und Sudhausarbeit ist nach Emslander[47]), Geys[48]) und Rask[49]) die Gärführung und Lagerung. Schon nach dem Anstellen mit Hefe ist der Gesamteiweißgehalt laut Tabelle stark abgefallen, besonders auf Kosten der Albumosen und der niedersten Abbaustufen, die wohl besonders von der gewaschenen und dadurch an Aminosäuren verarmten Hefe aufgenommen werden. Je nach der verwendeten Hefenrasse wird die Abnahme der Stickstoffsubstanzen mehr oder weniger groß sein. Außerordentlich wichtig ist aber auch, wie Geys[50]) durch Versuche belegte, die Temperatur der Gärführung. Das Tempo der Gärung reguliert auch das Tempo der Abscheidungen in Kräusen, Decken und Geläger. Nach Emslander (loc. cit.) ist es für die Erhaltung des für die Schaumhaltung erforderlichen mittleren Dispersitätsgrades günstiger, wenn der mit der Gärung verbundene p_H-Sturz allmählich eintritt. Dennoch läßt sich eine gewisse Abscheidung der Eiweißkolloide nicht vermeiden. Verbunden mit der p_H-Erniedrigung ist auch eine Löslichkeitserniedrigung der Hopfenbitterstoffe, die sich daher mit den Eiweißstoffen zusammen in den Kräusen ab-

[47]) Emslander, Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **1911**, 1494; Wschr. Brauerei **39**, 115 (1922); **43** (1926).
[48]) Geys, Wschr. Brauerei **43**, 117 (1926).
[49]) Rask, Wschr. Brauerei **42**, 79 (1925).
[50]) Geys, Wschr. Brauerei **45**, 3 (1928).

scheiden. Schjerning[51]) weist darauf hin, daß während der Gärung auch Aufbaureaktionen in der Stickstoffgruppe erfolgen. Wir werden also je nach der Hefenrasse auch mit dem Auftreten neuer schaumbildender Eiweißkolloide aus der Hefe rechnen müssen, obwohl F. I. de Fontenay und A. Lund[52]) nicht eindeutig einen derartigen Einfluß feststellen konnten.

Bei der Nachgärung auf dem Lagerfaß, die nach denselben Gesichtspunkten wie im Gärkeller erfolgen soll, kann der Gehalt an niederen Stickstoffverbindungen entweder abnehmen oder, wie im vorliegenden Fall, steigen, je nachdem mehr von der Hefe assimiliert wird oder aber aus der Hefe herausdiffundiert[53]). Außerdem werden noch durch die mit der Nachgärung verbundene Klärung Eiweißkolloide sich im Geläger abscheiden. Hat das Bier auf dem Lagerfaß zu viel Hefe, so führt das nach Geys (loc. cit.) oft zu einer p_H-Erhöhung, die eine Schaumverschlechterung zur Folge hat. Häufig wird der Zusatz von Kräusen oder von proteolytischen Enzymen auf das Lagerfaß zwecks Schaumverbesserung empfohlen. Alle solche Maßnahmen sind nur dann von Vorteil, wenn sie die Bildung von Albumosen begünstigen.

Die Filtration des Bieres beim Ziehen vom Lagerfaß kann zuweilen eine Verschlechterung der Schaumfähigkeit bedingen, dann nämlich, wenn die Filter zu dicht sind und — gewissermaßen als Ultrafilter — auch die für die Schaumbildung günstigen Teilchengrößen entfernen[54]). Dies kann bedingt sein entweder durch unsachgemäße Vorbereitung der Filter oder aber auch, wenn man ein Filter zu lange benutzt, dadurch, daß die Poren des Filters zu sehr von abgeschiedenen Kolloiden verlegt sind.

Um den Einfluß zu kontrollieren, den der Albumosengehalt eines Bieres auf seine Schaumfähigkeit hat, wurden verschiedene Biere daraufhin analysiert und die Ergebnisse mit den Schaumfähigkeiten verglichen.

	1 Pilsner	2 Dunkles	3 Märzen	4 Dunkles	5 Pilsner	6 Einfach	7 Karamel
Spez. Gew.	1,0092	1,0173	1,0108	1,0120	1,0111	1,0073	1,0381
Extrakt . . . Proz.	4,26	6,02	4,35	4,65	4,40	2,48	10,35
Alkohol . . . Proz.	4,20	3,65	3,54	3,54	3,59	1,34	1,23
Stammwürze . . . Proz.	12,38	13,05	11,23	11,52	11,38	5,12	12,81
Gesamteiweiß . . . Proz.	0,550	0,711	0,527	0,506	0,526	0,298	0,329
Albumine . . . Proz.	0,021	0,020	0,021	0,020	0,019	0,009	0,020
Albumosen . . . Proz.	**0,082**	**0,078**	**0,060**	**0,055**	**0,076**	**0,062**	**0,065**
Peptone . . . Proz.	0,103	0,157	0,087	0,147	0,075	0,043	0,073
Resteiweiß . . . Proz.	0,349	0,456	0,359	0,284	0,356	0,184	0,171
Schaumzahl	**228**	**224**	**210**	**208**	**187**	**140**	**130**

(Die Schaumzahlen wurden nach Schuster und Mischke bestimmt.)

Auffällig ist, daß das Bier 5 trotz seines hohen Albumosengehaltes eine außer der Reihe fallende niedrige Schaumfähigkeit zeigt. Dies erklärt sich aber sehr einfach dadurch, daß es sich hier um ein Bier mit sogenanntem Hopfenparfüm handelt. Durch Versuche ließ sich zeigen, daß ein Zusatz von Hopfenöl die Schaumfähigkeit allgemein heruntersetzt:

10 ccm Würze wurden einmal mit 2 ccm dest. Wasser, beim zweiten Versuch mit 2 ccm hopfenölgesättigtem Wasser versetzt. Beim Schütteln entstanden bei Versuch 1 ca. 12 ccm Schaum, bei Versuch 2 jedoch nur ca. 9 ccm Schaum. Es ist dies ein Beispiel für Schaumzerstörung durch bestimmte Stoffe (insbesondere Öle, Fette, höhere Alkohole usw.), auf deren Wirksamkeit schon von Siegfried[55]), Stockhausen[56]), Blom[57]) und Lüers[58]) hingewiesen worden ist.

Zusammenfassend kann man folgern, daß der Gehalt eines Bieres an Albumosen maßgebend ist für die Güte seines Schaumes. Man wird also, um Biere mit guten Schaumeigenschaften zu erhalten, alle die Arbeitsverfahren wählen müssen, die zur Erreichung eines hohen Albumosengehaltes tauglich sind. Da jedoch anderseits die Kälteempfindlichkeit eines Bieres mit wachsendem Albumosengehalt größer wird, wird man, um beiden Anforderungen nachzukommen, eine entsprechende Mitte einhalten.

[51]) Schjerning, Z. ges. Brauwes. **38**, 96 (1915).
[52]) F. I. de Fontenay und A. Lund, Wschr. Brauerei **55**, 106 (1938).
[53]) Lüers, Chemie des Brauwesens (1929), 371.
[54]) W. Windisch, Wschr. Brauerei **21**, 197 (1904).
[55]) Siegfried, Schweizer Brauerei-Rdsch. **44**, 27 (1933).
[56]) Stockhausen und Rothenbach, T. Ztg. f. Br. **28**, 332 (1930).
[57]) Blom, Wschr. Brauerei **53**, 25 (1936).
[58]) Lüers, Geys und Baumann, Z. ges. Brauwes. **43**, 185, 193, 201 (1920).

Es ist also dem Brauer durchaus möglich, während des ganzen Herstellungsgangs darauf zu sehen, daß er die Arbeitsmethoden wählt, die für die spätere Güte des Bierschaumes von Vorteil sind. Darüber hinaus sei natürlich nicht vergessen, daß unsachgemäße Lagerung und Behandlung des Bieres nach dem Ausstoß alle Mühe während der Herstellung zunichte machen kann.

Zusammenfassung.

1. Es wird das Schaumproblem des Bieres behandelt. Es werden zunächst an Modellversuchen mit Gelatinelösungen die wichtigsten Variablen der Schaumfähigkeit (Konzentration, Zerschäumungsdruck, Düsenweite, Zerschäumungsdauer, Säure- und Alkalizusatz) studiert. Es wird eine Methode zur Bestimmung der „dynamischen Schaumfähigkeit" ausgearbeitet und diese Größe bei verschiedenen Bieren gemessen. Die Methode ergibt annähernd gleiche Resultate wie eine andere kürzlich von Schuster und Mischke vorgeschlagene Methode.

2. Es wird versucht, mittels Zerschäumungsanalyse die für die Schaumfähigkeit verantwortlichen Bierbestandteile zu konzentrieren und zu kennzeichnen. Es ergibt sich, daß von den Eiweißkörpern hauptsächlich die Albumosen für die Schaumfähigkeit verantwortlich sind; von anderen Bestandteilen die Dextrine und Hopfenharze. Die stärkste Anreicherung durch Zerschäumung zeigen die Hopfenharze, die praktisch quantitativ auf diese Weise aus dem Bier entfernt werden können.

3. Eine systematische Untersuchung einer größeren Anzahl von Biersorten ergab deutliche Symbasie zwischen Schaumzahl und Albumosengehalt.

4. Es wird das Auftreten dieser für die Schaumfähigkeit besonders wichtigen Albumosen während des Herstellungsganges des Bieres analytisch verfolgt.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Über die Adsorption potentialbestimmender Ionen III.[1])

Adsorption von Säuren, Neutralsalzen und Basen an hochaktivierter Kohle in Abwesenheit und Gegenwart von Wasserstoff oder Sauerstoff.

Von Albin Kellermann und Erich Lange.

1. Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

2. Aus dem umfangreichen Schrifttum über die Adsorption von Ionen an Kohle aus wässerigen Lösungen werden die Adsorptionsbefunde an hochaktivierter, aschefreier nicht-platinierter und platinierter Kohle herausgegriffen und, unter Berücksichtigung des nicht immer beachteten Gaseinflusses auf die Adsorption, im Sinne der Wasserstoff- bzw. Sauerstoffelektrode zu deuten versucht. Dabei werden die Elektronen der Kohle als potentialbestimmende Ionen, die in der Lösungsphase H vorhandenen Wasserstoff- oder Hydroxylionen, sowie der gasförmige und gelöste Wasserstoff oder Sauerstoff als mitpotentialbestimmende Ionen bzw. Moleküle aufgefaßt.

3. Für die Adsorption selbst ist es von Bedeutung, daß die Kohle bei einer genügend hohen Temperatur aktiviert worden ist.

4. Es werden zunächst Idealversuche angegeben, an Hand deren man einen möglichst vollständigen Überblick über die möglichen elektrochemischen Vorgänge an den in Betracht kommenden elektrochemischen Zweiphasensystemen erhoffen könnte.

5. Wie aus den tatsächlich vorliegenden Befunden hervorgeht, adsorbiert Kohle in Abwesenheit von Gasen Säuren, falls die Konzentration $c_{HAn} > 10^{-2}$ n ist. Bei Säurekonzentrationen $c_{HAn} \leq 10^{-2}$ n ist $\Gamma_{HAn} = 0$. Bei Neutralsalzen kommt „negative" Adsorption vor, die gleichbedeutend mit Adsorption von Wasser ist. Eine Adsorption von Basen an gasfreier Kohle ist bisher nicht beobachtet worden. Die beobachtete Säureadsorption kann als molekulare Adsorption gedeutet werden.

6. In Gegenwart von Wasserstoff adsorbiert hochaktivierte Kohle bei hohen Säurekonzentrationen Säure, bei Konzentrationen $c_{HAn} \lessapprox 10^{-2}$ n wird keine Säure adsorbiert. Bei Neutralsalzlösungen tritt in Gegenwart von Wasserstoff „hydrolytische Adsorption" auf, wobei die Lösung saurer wird und die verbrauchte Wasserstoffmenge kleiner ist als die verbrauchte OH^--Ionenmenge. In Lauge adsorbiert Kohle unter Wasserstoffverbrauch OH^--Ionen, wobei $\Gamma_{OH^-} > \Gamma_{H_2}$ ist. Das elektrokinetische Potential ζ ist in allen Fällen negativ. Nimmt man für Wasserstoffkohle stets eine negative Ladung an, so können die vorliegenden Befunde im Sinne der Wasserstoffelektrode gedeutet werden.

7. In Gegenwart von Sauerstoff adsorbiert hochaktivierte Kohle aus sauren Lösungen H^+-Ionen, wobei $\Gamma_{H^+} \geq \Gamma_{O_2}$ ist. Bei Neutralsalzlösungen tritt in Gegenwart von Sauerstoff „hydrolytische Adsorption" auf, wobei die Lösung alkalisch

[1]) A. Kellermann und E. Lange, Kolloid-Z. **81**, 88 (1937). Dieser Sammelbericht über die Adsorption potentialbestimmender Ionen wird im folgenden als Arbeit I bezeichnet.

wird. Basen werden an Kohle in Gegenwart von Sauerstoff nicht adsorbiert. In Gegenwart von Sauerstoff ist das Galvanipotential $^{I}\Delta^{II}\varphi$ positiver als in Gegenwart von Wasserstoff. Das elektrokinetische Potential ζ ist für saure Lösungen positiv und scheint für alkalische Lösungen negativ zu werden. Die tatsächlich vorliegenden Befunde können im Sinne der Sauerstoffelektrode gedeutet werden.

8. Eine Reihe von Befunden bedarf noch einer weiteren Klärung, so u. a. die Abhängigkeit der Säureadsorption vom Sauerstoffdruck und die von Frampton und Gortner beobachtete Unabhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Anwesenheit von Wasserstoff oder Sauerstoff. Die wichtigsten Ergebnisse sind im wesentlichen die in gleicher Richtung liegenden Änderungen des Galvanipotentials und des elektrokinetischen Potentials, sowie die Parallelität zwischen dem beobachteten elektrokinetischen Potential und den tatsächlich beobachteten Adsorptionserscheinungen.

9. Auch einige Adsorptionserscheinungen und elektrokinetische Befunde an Platin in Gegenwart von Wasserstoff oder Sauerstoff können im Sinne der Wasserstoff- bzw. Sauerstoffelektrode gedeutet werden. Allerdings ist in Gegenwart von Sauerstoff mit Oberflächenoxyden auf Platin zu rechnen.

2. Fragestellung.

Im Anschluß an einen Überblick über die Adsorption potentialbestimmender Ionen an elektrochemischen Zweiphasensystemen[1]) und an die experimentelle Prüfung einiger Fragen[2]) lag es nahe, die dort verwendeten theoretischen Betrachtungen auch auf die Adsorption von Säuren, Neutralsalzen und Basen an Kohle in Abwesenheit von Gasen und in Gegenwart von Wasserstoff bzw. Sauerstoff auszudehnen. Über Adsorptionserscheinungen von Ionen an Kohle liegt ein außerordentlich umfangreiches Schrifttum[3]) vor, mit teils übereinstimmenden, teils zunächst schwer miteinander zu vereinbarenden Ergebnissen. Viele dieser Untersuchungen[4]) können aber von vornherein nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden, da in manchen Fällen die jeweils verwendeten Kohleproben verschiedenen Ursprung[5]) haben und zum Teil überhaupt nicht oder nur ungenügend vorbehandelt worden sind. So ist bekannt, daß Kohle je nach dem Grade ihrer Verunreinigung Unterschiede in ihren Adsorptions- und elektrokinetischen Erscheinungen zeigt[6]). Wie aus den eingehenden Versuchen von Bartell und Miller[7]) hervorgeht, lassen sich aber durch entsprechende Vorbehandlung der Kohle, z. B. durch Erhitzen bis zu 1000° C, ziemlich gut übereinstimmende Ergebnisse erzielen. Im folgenden wird zunächst die Frage nach dem Einfluß der Aktivierungstemperatur auf die Adsorptionserscheinungen kurz behandelt. Im Anschluß hieran wird für Kohle, die bei 900° C aktiviert worden ist (= im folgenden wird diese Kohle als hoch aktiviert bezeichnet), eine Reihe von Idealversuchen gefordert, ohne Rücksicht darauf, ob und inwieweit sie schon verwirklicht worden sind. Die Zusammenstellung der tatsächlich durchgeführten Versuche an bei 900° C aktivierter Kohle wird sich dann zweckmäßig an die als Idealversuche aufgestellten Fragen anlehnen. Dagegen bleiben Versuche an nicht vorbehandelter Kohle mit hohem Aschegehalt außer Betracht. Wenn in dieser Auswahl der Versuche und in der Darstellungsart auch eine gewisse Einseitigkeit erblickt werden kann, so erscheint dies gerechtfertigt, um bei der kaum übersehbaren Fülle des vorhandenen Stoffes zunächst einmal überhaupt einen Überblick gewinnen zu können.

3. Über den Einfluß der Aktivierungstemperatur[8]) auf die Elektrolytadsorption[9]).

Im allgemeinen wird die Adsorptionskohle vor ihrer Verwendung zu Adsorptionsversuchen einer Behandlung bei erhöhter Temperatur in einem Gasstrom unterworfen. Zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse ist es, wie Untersuchungen von King[10]) zeigen, nötig, die Kohle genügend lange bei der betreffenden Temperatur — z. B. in Gegenwart von Sauerstoff — zu erhitzen. Dabei zeigen zwei auf verschiedene Temperaturen erhitzte Kohleproben des gleichen Ausgangsmaterials große Unterschiede in ihrem Verhalten gegen Elektrolyte. So adsorbiert eine bei 400° C aktivierte Kohle in Gegenwart von Luftsauerstoff keine Säure, wohl aber Lauge, während eine bei ungefähr 900° C aktivierte Kohle praktisch keine Lauge, wohl aber Säure adsorbiert. Zwischen diesen beiden Grenzfällen gibt es dann Kohleproben, die sowohl Laugen als auch Säuren in verschiedenem Maße adsorbieren[11]). Fig. 1 zeigt die Wirkung von Kohle, die bei verschiedener Temperatur aktiviert worden ist, auf neutrales

[2]) A. Kellermann und E. Lange, Kolloid-Z. **88**, 341 (1939) (als Arbeit II bezeichnet).

[3]) Aus diesem Grunde werden nur die wichtigsten Arbeiten besprochen.

[4]) Von den älteren Arbeiten seien z. B. genannt: H. Freundlich, Z. physik. Chem. **57**, 385 (1907); H. Freundlich und G. Losev, Z. physik. Chem. **59**, 284 (1907); H. Lachs und L. Michaelis, Z. Elektrochem. **17**, 1 (1911); L. Michaelis und P. Rona, Biochem. Z. **97**, 57 (1919); **104**, 19 (1920); N. Schilow und L. Lepin, Z. physik. Chem. **94**, 25 (1920); S. Odén und H. Andersson, J. physic. Chem. **25**, 311 (1921); S. Odén und E.W. Langelius, J. physic. Chem. **25**, 385 (1921).

[5]) Vgl. z. B. A. King und C. G. Lawson, Kolloid-Z. **69**, 21 (1934).

[6]) B. Nekrassow, Z. physik. Chem. **136**, 18 (1928); S. Roychoudhury und I. N. Mukherjee, Z. physik. Chem. Abt. A **157**, 435 (1931).

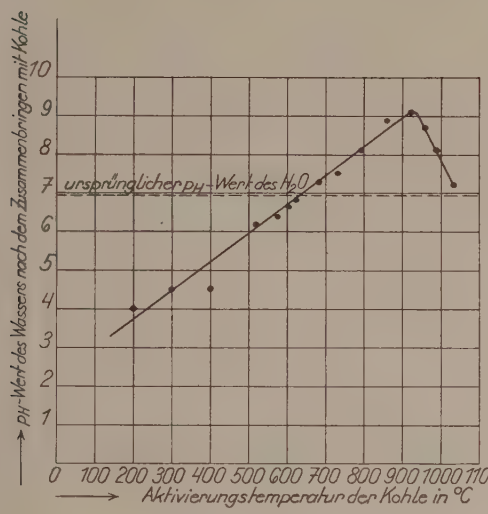
[7]) F. E. Bartell und E. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1866 (1922); E. J. Miller, J. physic. **30**, 1031; 1162 (1926); **36**, 2977 (1932).

[8]) Der Ausdruck „Aktivierung" wird für jeden Vorgang gebraucht, bei dem die Adsorptionsfähigkeit der Kohle erhöht wird

[9]) Über Herstellung und Anwendung aktiver Kohle für technische Zwecke siehe z. B. F. Krczil, Kolloid-Z. **84**, 122 (1938); E. Landt, Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **77** (technischer Teil), 834 (1927); O. Spengler und E. Landt, Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **77** (technischer Teil), 429 (1927).

[10]) A. King, J. Chem. Soc. **1935**, 1860.

[11]) Siehe hierzu A. King, J. chem. Soc. **1935**, 890; A. King und G. C. Lawson, Kolloid-Z. **69**, 22 (1934); A. King, J. chem. Soc. **1936**, 1688; **1937**, 1489; H. H. Chambers und A. King, J. chem. Soc. **1938**, 688.



Stoffsystem[11]):

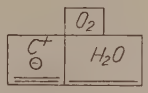


Fig. 1. Wirkung der Aktivierungstemperatur der Kohle auf die p_H-Änderung beim Einbringen der Kohle in Wasser in Gegenwart von Sauerstoff (Luft).

Wasser mit $p_H = 6{,}95$. Beim Zusammenbringen von Wasser mit Kohle, die bei niederer Temperatur aktiviert worden ist, wird das Wasser sauer, während die bei höherer Temperatur aktivierte Kohle in Wasser eine alkalische Reaktion hervorruft. Dieser Befund von King bestätigt die bereits von Ogawa[12]), Kolthoff[13]), Kruyt und de Kadt[14]), Dubinin[15]), Schilow[16]), Roychoudhury[17]), Miller[18]) und Bartell und Lloyd[19]) festgestellte Tatsache, daß sich mit der Aktivierungstemperatur auch die Adsorptionseigenschaft der Kohle ändert.

Bemerkenswerterweise nimmt z. B. eine in Gegenwart von Sauerstoff auf 900° C erhitzte Kohle beim Wiedererhitzen auf nur 400° C in Gegenwart von Sauerstoff die Eigenschaft einer ursprünglich nur bei 400° C aktivierten Kohle[20]) an. Wird die so erhaltene Kohleprobe nach dem Abkühlen nochmals auf 900° C in Gegenwart von Sauerstoff erhitzt, so zeigt sie wieder die Eigenschaften einer ursprünglich bei 900° C aktivierten Kohle.

Was den Einfluß des vorhandenen Gases beim Aktivieren auf die Adsorptionseigenschaften anbelangt, so zeigt sich kein Unterschied, ob beim Aktivieren Sauerstoff oder Kohlendioxyd zugegen ist. Bei Adsorptionsversuchen, die mit Wasserstoff ausgeführt worden sind, ist meist die Kohle zuerst mit Kohlendioxyd oder Sauerstoff aktiviert und dann erst für einige Zeit im Wasserstoffstrome erhitzt worden[21]). Bisher sind noch keine ausführlichen Adsorptionsversuche mit einer bei etwa 400° C in einem Wasserstoffstrome aktivierten aschefreien Kohle ausgeführt worden. Ebenso liegen — abgesehen von einigen orientierenden Versuchen von Kruyt und de Kadt[14]) und Bennister und King[22]) — in Gegenwart von Luftsauerstoff keine Messungen mit bei niederer Temperatur aktivierter Kohle vor.

Auf Grund dieser mit der Aktivierungstemperatur sich ändernden Adsorptionseigenschaften hat Schilow[23]) verschiedene Oxyde auf der Kohleoberfläche angenommen. So soll z. B. bei ungefähr 300° C ein basisches Oxyd bestehen, das Säuren, aber kein Alkali adsorbiert, während sich bei höheren Temperaturen ein saures Oxyd bilden soll, das Alkali adsorbiert.

Versuche von Ogawa[24]), mit Hilfe von Röntgenstrahlen Aufschluß über die Oberflächenstruktur der bei verschiedenen Temperaturen aktivierten Kohle zu erhalten, haben zu keinem Ergebnis geführt. Strukturuntersuchungen über Kohle, die bei sehr hohen Temperaturen aktiviert worden ist, sind vor allem von Ruff und seinen Mitarbeitern[25]) ausgeführt worden.

Vielleicht durch diese Befunde beeinflußt, hat man in der Mehrzahl der Versuche die bei 900° C aktivierte Kohle vorgezogen. Dann lassen sich — wie im folgenden dargelegt wird — die meisten der Adsorptionsbefunde, die an der bei hoher Temperatur aktivierten Kohle ausgeführt worden sind, ziemlich einheitlich verstehen. Demzufolge sind, wie schon erwähnt, die an anderer Kohle gefundenen Adsorptionsbefunde außer acht gelassen worden.

4. Allgemeiner Überblick an Hand von Idealversuchen.

Wie bereits angedeutet, ist ein Überblick über dieses große Gebiet leichter zu erhoffen, wenn man sich zunächst über einen leitenden, möglichst einheitlichen Gesichtspunkt klar wird. Ein solches Stoffsystem Kohle/Elektrolyt ist nämlich bei Gegen-

[12]) J. Ogawa, Biochem. Z. **172**, 250 (1926).
[13]) I. M. Kolthoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 552 (1927); J. Amer. chem. Soc. **54**, 4476 (1932).
[14]) H. R. Kruyt und G. S. de Kadt, Kolloid-Z. **47**, 44 (1929); Kolloid-Beih. **32**, 289 (1931); H. R. Kruyt und T. Kruyt, Proc. Akad. Sci. Amsterdam **38**, 570 (1935).
[15]) M. Dubinin, Z. physik. Chem. Abt. A, **140**, 81 (1929); **150**, 145 (1930).
[16]) N. Schilow, H. Schatunowskaja und K. Tschmutow, Z. physik. Chem. Abt. A, **149**, 211 (1930).
[17]) S. Roychoudhury, Kolloid-Z. **57**, 308 (1931).
[18]) E. J. Miller, J. physic. Chem. **36**, 2971 Tabelle II (1932).
[19]) F. E. Bartell und L. E. Lloyd, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2120 (1938).
[20]) A. King, J. chem. Soc. **1935**, 890; vgl. auch Fußnote 18.
[21]) Siehe z. B. B. Bruns und A. Frumkin, Z. physik. Chem. **141**, 145 (1929).
[22]) H. L. Bennister und A. King, J. chem. Soc. **1938**, 994, 1888.
[23]) N. Schilow, Kolloid-Z. **52**, 107 (1930).
[24]) J. Ogawa, Biochem. Z. **172**, 261 (1926).
[25]) Siehe z. B. O. Ruff und P. Mautner, Kolloid-Beih. **26**, 312 (1928); O. Ruff, Trans. Faraday Soc. **34**, 1023 (1938); vgl. auch R. O. Jenkins, Phil. Mag. **17**, 457 (1934).

wart von Wasserstoff oder Sauerstoff ein elektrochemisches Zweiphasensystem im Sinne einer Gaselektrode[26, 27]). In bekannter Weise bildet sich zwischen Kohle und Lösung u. a. ein Galvanipotential $^{I}\Delta^{II}\varphi$ aus und hierbei treten zwecks Ausbildung der zugehörigen elektrochemischen Doppelschicht bestimmte Adsorptionserscheinungen der potentialbestimmenden, der mitpotentialbestimmenden und der nichtpotentialbestimmenden Ionen auf. Wenn auch vielleicht auf dieser Grundlage noch nicht alle bekannten Erscheinungen gedeutet werden können, so liegt es doch nahe, einmal einen solch einheitlichen Überblick zu versuchen. Aus thermodynamischen Gründen erscheinen hiernach von vornherein eine Reihe von Idealversuchen wünschenswert.

Bei den Adsorptionsversuchen von Elektrolyten an Kohle sollte man demnach zweckmäßig zunächst drei große Gruppen unterscheiden:

I. Versuche an völlig gasfreien Stoffsystemen,
II. Versuche an mit Wasserstoff gesättigten Stoffsystemen,
III. Versuche an mit Sauerstoff gesättigten Stoffsystemen.

Dabei wäre für jede dieser Gruppen das Verhalten der Kohle bei verschiedenem p_H, d. h. also gegen Säuren, gegen Neutralsalze und gegen Basen besonders zu prüfen. Im Anschluß hieran kann man dann auch verwickeltere Stoffsysteme, z. B. Säuren + Fremdelektrolyte oder Basen + Fremdelektrolyte prüfen.

Für die Beurteilung der bei den betreffenden elektrochemischen Zweiphasensystemen auftretenden Adsorptionserscheinungen ist es wichtig, für jede Gruppe und für jeden Elektrolyten Aufschluß über folgende Erscheinungen zu erhalten:

1. Gleichzeitige getrennte Untersuchung der Absolutwerte Γ der Kationen- und der Anionenadsorption und die Änderung von Γ bei sich ändernder Gleichgewichtskonzentration der Elektrolyte.

2. Untersuchung des Einflusses der Art und Konzentration verschiedener Gegenionen auf die Adsorption einer bestimmten Ionenart, z. B. der H^+- und OH^--Ionen.

3. Prüfung, ob und in welchem Umfange beim Adsorptionsvorgang Gasentwicklung oder Gasverbrauch auftritt. In Anwesenheit von Gasen wäre zu unterscheiden zwischen Versuchen mit unveränderlichem Gasdruck und veränderlicher Elektrolytkonzentration und Versuchen mit veränderlichem Gasdruck und unveränderlicher Elektrolytkonzentration.

4. Prüfung der Temperaturabhängigkeit der Adsorption.

5. Bestimmung der zugehörigen Konzentrationsabhängigkeit des entsprechenden Galvanipotentials $^{I}\Delta^{II}\varphi$.

6. Messung des Absolutwertes und der Konzentrationsabhängigkeit des zugehörigen Voltapotentials[28]) $^{I}\Delta^{II}\psi$.

7. Feststellung des Absolutwertes und der Konzentrationsabhängigkeit des elektrokinetischen Potentials ζ.

8. Untersuchung des jeweiligen Rühr- und Schabeffektes, wobei genau zu beachten wäre, ob auch jeweils das elektrochemisch-thermodynamische Gleichgewicht eingestellt ist.

9. Untersuchung über die Stabilität entsprechender Suspensionen[29]).

Trotz der großen Zahl durchgeführter Versuche sind nun sonderbarerweise nur verhältnismäßig wenige Antworten auf die vorstehenden Fragen zu finden. Im folgenden mögen die geeigneten Befunde nach vorstehenden Gesichtspunkten zusammengestellt werden (vergleiche hierzu Tabelle I).

5. Adsorptionsbefunde an hochaktivierter Kohle bei Ausschluß von Gasen.

Bei den hier erwähnten Adsorptionsversuchen wird die Kohle längere Zeit bei etwa 900° C im Hochvakuum entgast, nach dem Erkalten mit einer gleichfalls gasfreien Elektrolytlösung zusammengebracht und die Ionenadsorption bei Zimmertemperatur untersucht, ohne daß hierbei Gas hinzutreten kann.

51. Adsorptionserscheinungen in Säurelösungen[30]), z. B.:

C^+	H^+	H_2O
$\ominus$	Cl^-	

Nach Versuchen von Burstein und Frumkin[31]) adsorbiert entgaste aschefreie Kohle aus 0,01 n Salzsäurelösungen keine Säure, im Gegensatz zu den Versuchen von Schilow und Tschmutow[32]), welche eine Säureadsorption feststellen konnten. Dieses widersprechende Ergebnis kann vielleicht von der kürzeren Erhitzungsdauer der Kohle bei den Versuchen von Schilow und Tschmutow[32]) herrühren, wodurch u. U. noch nicht alle Gasreste entfernt worden sind. Jedenfalls können Burstein, Frumkin und Lawrowskaja[33]) bei Säurekonzentrationen, die kleiner sind als $c_{HAn} = 0{,}01$ n, keine Adsorption feststellen, wohl aber bei höheren Konzentrationen. Dies stimmt überein mit der von Schilow und Tschmutow[34]) im Vakuum gefundenen Säure-

[26]) A. Frumkin, Kolloid-Z. **51**, 124 (1930); siehe auch Fußnote 50.

[27]) A. Frumkin und A. Obrutschewa, Z. anorg. allgem. Chem. **158**, 84 (1926).

[28]) Betreffs neuerer Arbeiten über Voltapotentiale $^{I}\Delta^{II}\psi$ siehe O. Klein und E. Lange, Z. Elektrochem. **43**, 570; **44**, 542; 562 (1938).

[29]) Einzelheiten zu dieser Frage, auf die hier nicht eingegangen wird, sind für das Stoffsystem Kohle/Elektrolytlösung bei N. A. Bach-Nikolajewa und A. Frumkin, Kolloid-Z. **46**, 89 (1928); N. Bach, Kolloid-Z. **64**, 153 (1933); ferner bei O. Spengler und E. Landt, Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **78** (technischer Teil) 199, 549 (1928) zu finden.

[30]) Bei der Darstellung der elektrochemischen Zweiphasensysteme sind feste Phasen durch doppeltes Unterstreichen, flüssige Phasen durch einfaches Unterstreichen, gasförmige Phasen durch Nichtunterstreichen gekennzeichnet, gemäß der Arbeit über Phasensymbole von E. Lange, Z. Elektrochem. **40**, 655 (1934).

[31]) R. Burstein und A. Frumkin, Z. physik. Chem., Abt. A, **141**, 219 (1929).

[32]) N. Schilow und K. Tschmutow, Z. physik. Chem. Abt. A, **143**, 48 (1929), Tabelle IV.

[33]) R. Burstein, A. Frumkin und D. Lawrowskaja, Z. physik. Chem., Abt. A, **150**, 428 (1930), Tabelle I.

[34]) N. Schilow und K. Tschmutow, Z. physik. Chem., Abt. A, **148**, 233 (1930).

Tabelle I.
Überblick über die wichtigsten experimentellen Befunde an Kohle, aktiviert bei 900° C.

Art der Elektrolytlösung \ Art des Zweiphasensystems		gasfrei	Wasserstoff	Sauerstoff
Säuren	Adsorptionsverhalten	$\Gamma_{HAn} > 0$ bei $c_{H^+} > 10^{-2}$ n $\Gamma_{HAn} = 0$ bei $c_{H^+} \leq 10^{-2}$ n	$\Gamma_{HAn} > 0$ bei $c_{H^+} > 10^{-2}$ n $\Gamma_{HAn} = 0$ bei $c_{H^+} \lessapprox 10^{-2}$ n $\Gamma_{HAn} < 0$ bei ganz bestimmten Konzentrationen	$\Gamma_{HAn} > 0$ $\Gamma_{O_2} > 0$ $\Gamma_{H^+} \geq \Gamma_{O_2}$
	elektrokinetisches Verhalten		$\zeta < 0$	$\zeta > 0$
Neutralsalze	Adsorptionsverhalten	$\Gamma_{KCl} < 0$ ist gleichwertig mit $\Gamma_{H_2O} > 0$ $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-} = 0$	„hydrolytische" Adsorption $\Gamma_{OH^-} > 0$; $\Gamma_{OH^-} > \Gamma_{H_2}$ $\Gamma_{H_2} > 0$; Lösung wird saurer	„hydrolytische" Adsorption $\Gamma_{H^+} > 0$; $\Gamma_{O_2} = ?$ Lösung wird alkalischer
	elektrokinetisches Verhalten		$\zeta < 0$	—
Basen	Adsorptionsverhalten	$\Gamma_{NaOH} = 0$, bei $c_{OH^-} = 10^{-2}$ n	$\Gamma_{KOH} > 0$ $\Gamma_{H_2} > 0$ $\Gamma_{OH^-} (\geq) \Gamma_{H_2}$	$\Gamma_{NaOH} = 0$ unter Umständen tritt $\Gamma_{NaOH} < 0$ auf
	elektrokinetisches Verhalten		$\zeta < 0$	$\zeta > 0$

adsorption aus 0,3 n Lösungen[35]). Die von Frumkin gefundene Säureadsorption kann nicht durch eine etwa zurückgebliebene Sauerstoffbeladung erklärt werden, da auch in Wasserstoff erhitzte Kohle nach dem Abpumpen von Wasserstoff Säure adsorbiert.

Auch Lepin[36]) hat aus 0,02 normalen Lösungen organischer Säuren eine Adsorption festgestellt. Dabei ist die adsorbierte Menge Γ für Ameisensäure am geringsten und wird bei gleicher Konzentration für Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure und n-Valeriansäure immer größer.

Burstein, Frumkin und Lawrowskaja[33]) haben noch die Möglichkeit einer Wasserstoffentwicklung geprüft (siehe Abschnitt 54). Entgaste Kohle ist z. B. mit 7 normaler Schwefelsäurelösung in Berührung gebracht worden. Dabei konnte weder spektroskopisch noch manometrisch eine Wasserstoffentwicklung nachgewiesen werden, obgleich nach Angabe der Verfasser die je Gramm Kohle adsorbierte Säuremenge mehreren cm³ Wasserstoff bei Atmosphärendruck äquivalent ist.

52. Adsorptionserscheinungen in Neutralsalzlösungen, z. B.:

C^+	K^+	H_2O
$\ominus$	Cl^-	

Über das Verhalten von Kohle gegen wässerige Neutralsalzlösungen bei Ausschluß von Gasen liegen nicht viele Versuche vor. Schilow und Tschmutow[37]) haben bei Anwendung von 0,02 n Kaliumchloridlösungen keine Veränderung des p_H-Wertes der Lösung feststellen können, dagegen

[35]) Siehe auch O. Bretschneider, Z. physik. Chem., Abt. A, **159**, 438 (1932); allerdings ist hier mit aschehaltiger Kohle gearbeitet worden.

[36]) L. Lepin, Z. physik. Chem., Abt. A, **155**, 111 (1931).

[37]) N. Schilow und K. Tschmutow, Z. physik. Chem., Abt. A **143**, 44 (1929).

Anzeichen für eine geringe „negative" Salzadsorption, d. h. also für eine H_2O-Adsorption gefunden. Ähnlich finden Burstein, Frumkin und Lawrowskaja[33]) bei einer Anfangskonzentration der Kaliumchloridlösung von 1,203 Mol/Liter eine Endkonzentration von 1,243 Mol/Liter. Das entspricht bei ihren Versuchsbedingungen einer negativen Adsorption $\Gamma_{KCl} = -0{,}24$ Millimol je g Kohle (siehe Abschnitt 54).

53. Adsorptionserscheinungen in basischen Lösungen, z. B.:

C^+	Na^+ H_2O
$\ominus$	OH^-

Burstein und Frumkin[31]) haben aus 0,01 n NaOH-Lösungen keine Adsorption von Natronlauge feststellen können. Weitere Versuche über dieses Stoffsystem liegen nicht vor.

Untersuchungen über das elektrische Verhalten von Kohle gegen Säuren, Neutralsalze und Basen unter Ausschluß von Gasen liegen nicht vor. Diese Versuche wären wegen des Gasausschlusses kaum genügend definiert.

54. Besprechung der Adsorptionsergebnisse der entgasten Stoffsysteme.

Für die Deutung der beobachteten Adsorption von Säure an entgaster Kohle bestehen folgende Möglichkeiten. Es wäre erstens denkbar, daß Elektronen der Kohle mit Wasserstoffionen der Säure zusammentreten und sich infolgedessen gasförmiger Wasserstoff bildet (Fig. 2). Die Kohle müßte dann

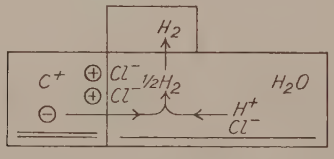


Fig. 2. Deutungsversuch der Adsorption von Säure an Kohle in Abwesenheit eines Gases.

wegen des Mangels an Elektronen positiv geladen sein, und wegen der erforderlichen Elektroneutralität müßten sich auf der Lösungsseite der Doppelschicht Anionen befinden. Eine Wasserstoffentwicklung ist nun von Frumkin nicht beobachtet worden. Allerdings könnte der Wasserstoff auch von der Kohle molekular adsorbiert oder seine Entwicklung könnte gehemmt sein[38]).

Als zweite mögliche Deutung wäre denkbar, daß sich an der Grenze Kohle/Lösung in der Lösungsseite sowohl die Wasserstoff- als auch die Anionen befinden. Diese Art der Adsorption wäre gleichbedeutend mit sogenannter „molekularer Adsorption".

Die „negative" Adsorption von Neutralsalz an Kohle könnte als Adsorption von Wasser an Kohle aufgefaßt werden. Denn das Verhalten des kapillarinaktiven Salzes KCl an der Grenze Kohle/Lösung gleicht in gewissem Sinne dem Verhalten des gleichen Salzes an der Grenze Gas/Lösung, wo bekanntlich die Ionen des Salzes aus der Oberfläche in das Innere der Lösung gedrängt werden und dadurch die Konzentration erhöht wird. Über die Anordnung in der Grenzschicht selbst kann in diesem Falle nichts ausgesagt werden.

6. Adsorptions- und elektrochemische Vorgänge an hochaktivierter Kohle bei Gegenwart von Wasserstoff.

Die bei diesen Versuchen benutzte aschefreie Kohle wird zunächst bei Gegenwart von Sauerstoff oder Kohlendioxyd und dann im Wasserstoffstrome bei 900° C erhitzt und nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome mit der betreffenden wasserstoffgesättigten Lösung zusammengebracht.

61. Adsorptionsbefunde an hochaktivierter Kohle in Gegenwart von Wasserstoff.

611. Adsorptionserscheinungen in Säurelösungen, z. B.:

	H_2
C^+	H_2, H^+; H_2O
$\ominus$	Cl^-

Nach Versuchen von Burstein und Frumkin[39]) adsorbiert unplatinierte Kohle aus etwa 0,01 normalen Säurelösungen keine Säure. Wie aus Versuchen von Bruns und Frumkin[40]) hervorgeht, adsorbiert auch platinierte Kohle[41]) keine Säure, falls die Konzentration nicht zu groß ist. Eine genauere Untersuchung von Burstein, Frumkin und Lawrowskaja[42]) über die Adsorptionseigenschaften von platinierter Kohle in Gegenwart von Wasserstoff gegen Lösungen verschiedener Säuren ergibt in diesen Lösungen, wo $c_{H_2SO_4} < 0{,}6$ n, $c_{HCl} < 0{,}18$ n, $c_{HBr} < 0{,}11$ n, stets eine negative Säureadsorption, während bei höheren Säurekonzentrationen eine positive Säureadsorption auftritt.

Kolthoff[43]) findet an Wasserstoffkohle eine

[38]) Andere Beispiele für solche mögliche Hemmungen sind z. B. angegeben bei E. Lange und K. Nagel, Z. physik. Chem., Abt. A **181**, 19 (1937).

[39]) R. Burstein und A. Frumkin, Z. physik. Chem., Abt. A **141**, 162 (1929), Tabelle II.

[40]) B. Bruns und A. Frumkin, Z. physik. Chem., Abt. A **141**, 149 (1929).

[41]) Über den Einfluß des Platins auf die Adsorptionseigenschaften der Kohle siehe B. Bruns und A. Frumkin, Z. physik. Chem., Abt. A **141**, 148 (1929), Tabelle I; S. Wassiljew und A. Frumkin, Z. physik. Chem., Abt. A **151**, 87 (1930); A. Frumkin, S. Lewina und O. Zarubina, Z. physik. Chem. Abt. A **155**, 41 (1931); S. Lewina, A. Frumkin und A. Lunew, Acta physicochim. URSS. **3**, 397 (1935); über den Einfluß anderer Metalle siehe z. B. B. Bruns, E. Pos, A. Gorodetzkaja und F. Perelmann, Phys. Z. Sowjetunion **2**, 500 (1932); K. Wolkow und D. Strashessko, Bull. sci. Univ. Etat kiev. Ser. chim. (ukrain.: Naukowi Sapiski. Kiiwski Dershawni Universitet Chemitschni Sbirnik) **1936**, 2, 129.

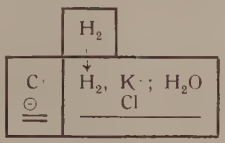
[42]) R. Burstein, A. Frumkin und D. Lawrowskaja, Z. physik. Chem., Abt. A **150**, 434 (1930).

[43]) I. M. Kolthoff, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 556 (1927).

Säureadsorption[44]). Nach diesen Versuchen nimmt die Adsorption Γ_{HAn} verschiedener anorganischer Säuren in folgender Reihe ab: $\Gamma_{HCNS} > \Gamma_{HJ} > \Gamma_{HNO_3} > \Gamma_{HJO_3} > \Gamma_{HBr} \approx \Gamma_{HCl} \approx \Gamma_{HClO_4} \gg \Gamma_{H_2SO_4}$. Bei Verwendung von Rhodanwasserstoffsäure ist also die adsorbierte Menge am größten, bei Schwefelsäure am kleinsten. Burstein, Frumkin und Lawrowskaja[42]) finden in Übereinstimmung mit Kolthoff: $\Gamma_{HBr} > \Gamma_{HCl} > \Gamma_{H_2SO_4}$.

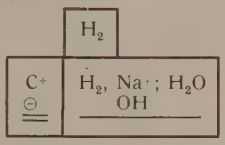
Weiter haben Bruns und Frumkin[45]) noch Versuche über die Wechselwirkung zwischen Kohle und Schwefelsäure in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. Kohle befindet sich zunächst in reinem Wasser, dann wird Schwefelsäure zugesetzt. Bei Zugabe von verdünnter Säure wird kein Wasserstoff entwickelt, dagegen findet z. B. bei 4 und bei 10 normaler Gleichgewichtskonzentration der Schwefelsäure eine Wasserstoffentwicklung statt.

612. Adsorptionserscheinungen in Neutralsalzlösungen, z. B.:



Burstein und Frumkin[39]) haben das Stoffsystem Kohle/Neutralsalzlösung (etwa 1 n KCl-Lösung) in Gegenwart von Wasserstoff untersucht und nach der Einstellung des Gleichgewichtes gefunden, daß die Lösung sauer geworden ist. Bei einer genaueren Untersuchung dieser Erscheinung, die zu dem schon lange bekannten Gebiete der sogenannten „hydrolytischen Adsorption" gehört, mit einer 5 normalen NaCl-Lösung haben Bruns und Frumkin[45]) außer dem OH^--Ionenverbrauch noch Natriumionenadsorption und Verbrauch von Wasserstoff feststellen können; die verbrauchte Wasserstoffmenge war kleiner als die Äquivalente verbrauchter Natriumionen und Hydroxylionen. Versuche von Bruns, Burstein, Fedotow und Liwschitz[46]) über die Adsorption von Natriumionen aus einer Natriumsulfatlösung an platinierter Kohle in Gegenwart von Wasserstoff ergeben bei annähernd konstanter Gesamtionenkonzentration für die verbrauchte Menge der Hydroxylionen eine geradlinige Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung[47]) entsprechend der empirisch[48]) gefundenen Beziehung für die potentialbestimmende Ionenadsorption $\Delta \Gamma_i = k \cdot \Delta \ln_{II} a_i$, wobei Γ_i der adsorbierte Betrag, k eine Konstante und $_{II}a_i$ die Aktivität der potentialbestimmenden Ionen in der Lösungsphase II ist. Bei $p_H = 0{,}42$ wird diese „hydrolytische Adsorption" gleich Null.

613. Adsorptionserscheinungen in basischen Lösungen, z. B.:



Unplatinierte Kohle adsorbiert in Gegenwart von Wasserstoff Lauge aus der Lösung[39]). Diese Adsorptionseigenschaft der Kohle wird durch Einführen von Platin noch begünstigt. Eine genauere Untersuchung der Adsorption von Lauge an platinierter Kohle in Gegenwart von gasförmigem Wasserstoff hat einen mit dem Verbrauch von Na^+- und OH^--Ionen verknüpften Verbrauch von Wasserstoff ergeben[49]). Dabei hängt — wie schon 1930[50]) festgestellt wurde — die verbrauchte Wasserstoffmenge geradlinig vom p_H-Wert der Lösung ab. Die verbrauchte Alkalimenge war allerdings stets größer als die verbrauchte Wasserstoffmenge, und zwar ist der Unterschied beider Beträge nahezu unveränderlich.

Auch umgekehrt haben Bruns und Frumkin[39]) zu Kohle, die in Natronlauge mit Wasserstoff gesättigt war, Säure gegeben, die sich entwickelnde Wasserstoffmenge mit der bei Alkaliadsorption verbrauchten Wasserstoffmenge verglichen und gute Übereinstimmung zwischen beiden Äquivalentbeträgen gefunden.

62. Aussagen über das Galvanipotential $_I\Delta_{II}\varphi$ und das elektrokinetische Potential ζ an hochaktivierter Kohle in Gegenwart von Wasserstoff.

Rein thermodynamisch kann man bei unverändertem Wasserstoffdruck aussagen — ohne den Absolutwert des Galvanipotentials zu kennen —, daß beim Übergang von saurer zu alkalischer Lösung, also mit steigendem p_H, das Galvanipotential immer negativer wird. Bekanntlich[51]) lautet die potentialbestimmende Reaktion[74]) für saure Lösungen

$$\frac{1}{2}\,H_{2,\,aq} \leftrightarrows H^+_{aq} + \ominus_C$$

und für alkalische Lösungen

$$H_2O + \ominus_C \leftrightarrows OH^-_{aq} + \frac{1}{2}\,H_{2,\,aq}.$$

Die p_H-Abhängigkeit folgt im ersten Falle der Beziehung

$$_I\Delta_{II}\varphi = {}_I\Delta_{II}\varphi_0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c_{H^+}}{\sqrt[1]{p_{H_2}}}$$

[44]) Vergleiche hierzu die Bemerkungen von R. Burstein und A. Frumkin, Z. physik. Chem., Abt. A **141**, 160 (1929); Anm. 3. Siehe auch N. Schilow und K. Zschmutow, Z. physik. Chem., Abt. A **133**, 188 (1929).

[45]) B. Bruns und A. Frumkin, Z. physik. Chem., Abt. A **147**, 136 (1930).

[46]) B. Bruns, R. Burstein, N. Fedotow und M. Liwschitz, Acta physicochim. URSS. **8**, 47 (1938); A. Frumkin, Physik. Z. Sowjetunion **4**, 241 (1933).

[47]) Die graphische Darstellung dieses Befundes ist z. B. zu finden bei E. Lange, Handb. d. Experimentalphys. **12** (2), 363 (Leipzig 1933).

[48]) E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 171 (1930).

[49]) B. Bruns und A. Frumkin, Z. physik. Chem., Abt. A **147**, 125 (1930); siehe auch R. Burstein, Acta physicochim. URSS. **6**, 371 (1937).

[50]) E. Lange und R. Berger, Z. physik. Chem., Abt. A **147**, 471 (1930).

[51]) Siehe z. B. M. Andauer und E. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A **162**, 245 (1932).

und im zweiten Falle

$$^{I}\Delta^{II}\varphi = {}^{I}\Delta^{II}\varphi_0' + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{1}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot c_{OH^-}} .$$

Mit diesem Verhalten läuft, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, das elektrokinetische Potential von wasserstoffbeladener Kohle in Lösungen von verschiedenem p_H-Wert parallel. Untersuchungen von Pilojan, Kriworutschko und Bach[52]) über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von wasserstoffbeladener platinierter Kohle in reinem Wasser, in Salzsäure und Natronlauge von verschiedenem p_H-Wert haben, wie Tabelle II

Tabelle II. Wanderungsgeschwindigkeiten von „Wasserstoffkohle".

Elektrolyt	Messungen von Pilojan, Kriworutschko und Bach: Konzentration	p_H	Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit in $\frac{\mu/sec}{Volt/cm}$	Messungen von Bach und Zimin: Konzentration	Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit in $\frac{\mu/sec}{Volt/cm}$
HCl	$2 \cdot 10^{-3}$ n	3	−2,38	—	—
	$2 \cdot 10^{-4}$ n	4	−2,75	—	—
H_2O		7			+2,5
NaOH	$2 \cdot 10^{-4}$ n	10	−3,5	$2 \cdot 10^{-4}$ n	+1,7
	$2 \cdot 10^{-3}$ n	11	−3,77	$5 \cdot 10^{-4}$ n und stärker alkalisch	0

zeigt, für die Kohle stets ein negatives ζ-Potential ergeben. Das elektrokinetische Potential wird aber mit steigendem p_H-Wert immer negativer. Auch für Neutralsalzlösungen ist ein negatives elektrokinetisches Potential gefunden worden. Wie aus Tabelle III hervorgeht, hängt die kataphoretische Geschwindigkeit der wasserstoffbeladenen Kohle in Elektrolytlösungen gleicher Ionenkonzentration von der Wertigkeit der Kationen ab. Das von Bach und Zimin[53]) in alkalischen Lösungen beobachtete positive ζ-Potential wird von den Verfassern auf Oxydbildung zurückgeführt.

Tabelle III. Einfluß der Kationen auf die Wanderungsgeschwindigkeit der „Wasserstoffkohle".

Elektrolyr	Normalität	Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit in $\frac{\mu/sec}{Volt/cm}$
KCl	10^{-4}	−3,33
$BaCl_2$	10^{-4}	−1,02
$LaCl_3$	10^{-4}	−0,37
$ThCl_4$	10^{-4}	+4,5

63. Besprechung der Ergebnisse an mit Wasserstoff gesättigter hochaktivierter Kohle.

Zur Deutung der Ergebnisse ist es nötig, das Adsorptions- und elektrische Verhalten der mit Wasserstoff beladenen Kohle gemeinsam zu betrachten, ein Ziel, das bereits von Ogawa[54]) klar erkannt worden ist. An Hand von vereinfachten Bildern (Fig. 3) sollen die gefundenen Verhältnisse

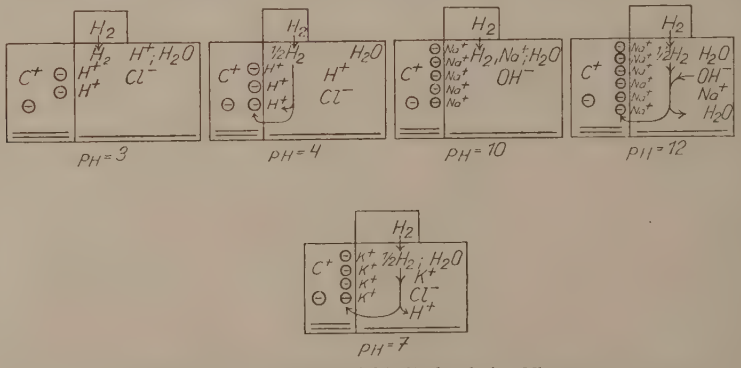


Fig. 3. Wahrscheinliche Deutungsmöglichkeit der beim Übergang von saurer zu alkalischer Lösung beobachteten Adsorptionsbefunde an „Wasserstoffkohle" unter Annahme einer negativen „Ladung" der Kohle.

[52]) A. Pilojan, N. Kriworutschko und N. Bach, Kolloid-Z. **64**, 287 (1933).

[53]) N. Bach und A. Zimin, Acta physicochim. URSS. **7**, 451 (1937).

[54]) J. Ogawa, Biochem. Z. **161**, 294 (1925).

besprochen werden[55]). Auf Grund des elektrokinetischen Verhaltens der Kohle kann man die Ladung ($\Delta\varphi_{Ion}$) der mit Wasserstoff gesättigten Kohle — abgesehen von $\Delta\varphi_{Dipol}$ — stets negativ nehmen, wobei mit steigendem p_H die Kohle immer negativer wird. In abnehmend sauren Lösungen, z. B. beim Übergang $p_H = 3$ zu $p_H = 4$, kann die negativere Ladung der Kohle durch Verbrauch von Wasserstoff unter Bildung von Elektronen und Wasserstoffionen erreicht werden. Dabei gehen die entstehenden Elektronen in die feste Seite der Doppelschicht, während sich in sauren Lösungen auf der Lösungsseite Wasserstoffionen ansammeln. Eine solche in der ganzen Doppelschicht stattfindende Veränderung würde sich im Innern der Lösung nicht bemerkbar machen, im Einklang damit, daß bei nicht zu hohen Säurekonzentrationen „keine Adsorption" auftritt. Die bei höheren Säurekonzentrationen auftretende Säureadsorption dürfte — ähnlich wie bei den gasfreien Stoffsystemen — wohl molekularer Natur sein.

Für alkalische Lösungen ergibt sich folgendes Bild (vgl. Fig. 3). Elektrochemisch und elektrokinetisch wird die Kohle beim Übergang von $p_H = 10$ zu $p_H = 12$ negativer. Es müssen daher in die feste Seite der Doppelschicht Elektronen übergehen, während für die positive Lösungsseite der Doppelschicht im Falle der Natronlauge nur die Natriumionen als Gegenionen in Frage kommen. Dies kann unter Verbrauch von H_2 und OH^--Ionen geschehen, wobei Wasser gebildet wird und die Elektronen in die Kohle gehen sollten:

$$\frac{1}{2} H_2 + OH^+ \rightarrow \ominus + H_2O.$$

Im Innern der Lösung müßte sich dies als Verbrauch von Natronlauge bemerkbar machen. Tatsächlich ist Adsorption von Natronlauge und Wasserstoffverbrauch festgestellt worden.

Für die hydrolytische Adsorption aus neutralen Salzlösungen, z. B. KCl, an Kohle in Gegenwart von Wasserstoff ergibt sich folgendes Bild. Die aus Wasserstoff entstehenden Wasserstoffionen gehen in das Innere der Lösung, während die Elektronen die Kohle negativ laden. Wegen der erforderlichen Elektroneutralität müßten sich vor allem die in verhältnismäßig hoher Konzentration vorliegenden Kaliumionen in der Lösungsseite der Doppelschicht befinden. Nach dieser Darstellung wäre das Auftreten von Wasserstoffionen in der Lösung mit Wasserstoffverbrauch verknüpft, während sich die Kohle gleichzeitig negativ laden würde. Diese Forderungen stehen mit den experimentellen Befunden im Einklang.

Es wäre nun allerdings formal auch denkbar, daß die Kohle stets positv geladen[56]) ist und dann mit steigendem p_H immer negativer wird, wie es Fig. 4 schematisch zeigt. Der Einfachheit wegen soll

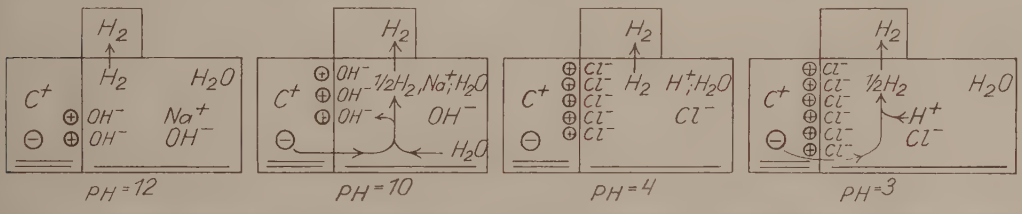


Fig. 4. Unwahrscheinliche Deutungsmöglichkeit der beim Übergang von alkalischer zu saurer Lösung beobachteten Adsorptionsbefunde an „Wasserstoffkohle" unter Annahme einer positiven „Ladung" der Kohle.

mit der Besprechung der alkalischen Lösung begonnen werden. Mit fallendem p_H müßten zur Erzielung einer positiveren Ladung der Kohle aus der festen Seite der Doppelschicht Elektronen verschwinden. Bei alkalischer Lösung würden unter Wasserverbrauch H_2 und OH^- gebildet:

$$\ominus + H_2O \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^-.$$

Die Hydroxylionen müßten wegen der erforderlichen Elektroneutralität in die Lösungsseite der Doppelschicht gehen. Diese Veränderungen in der Doppelschicht würden sich im alkalischen Falle im Innern der Lösung nicht bemerkbar machen. Dieses Bild steht also im Widerspruch zu den experimentellen Befunden.

Liegt eine saure Lösung vor, so müßte unter Annahme einer positiv geladenen Kohle beim Übergang zu höheren Säurekonzentrationen eine Anionenadsorption unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung beobachtet werden. Nun ist zwar bei hohen Säurekonzentrationen tatsächlich eine Wasserstoffentwicklung festgestellt worden. Diese entwickelte Wasserstoffmenge ist jedoch nach Bruns und Frumkin[45]) so groß, daß dieser Wasserstoff nicht auf Kosten der in der Doppelschicht vor der Säurezugabe vorhandenen Wasserstoffionen, sondern eher durch Verdrängung eines Teiles von molekular adsorbiertem Wasserstoff der Kohle erklärt werden kann. Gegen obige zweite Deutung spricht ferner, daß am gasfreien Stoffsystem Kohle/konzentrierte Säurelösung keine Wasserstoffentwicklung nachgewiesen ist.

Nimmt man also für die mit Wasserstoff beladene Kohle die negative Ladung an, so stimmen die daraus abgeleiteten Folgerungen mit den experimentellen Erfahrungen besser überein, als wenn man eine positive Ladung annimmt. Auch das oben erwähnte elektrokinetische Verhalten der mit Wasserstoff gesättigten Stoffsysteme steht mit dieser An-

[55]) Vergleiche auch die Betrachtungen von E. J. W. Verwey und J. H. de Boer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**, 681 (1936).

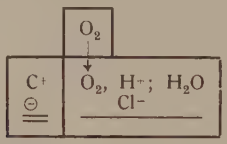
[56]) H. R. Kruyt und G. S. de Kadt, Kolloid-Beih. **32**, 287, 298 (1931) haben für Wasserstoffkohle ein positives ζ-Potential gefunden, doch geben die Verfasser zu, daß die Kohle mit Sauerstoff in Berührung gekommen sein kann.

nahme im Einklang und seine Änderungen mit dem p_H liegen in gleicher Richtung wie die des Galvanipotentials $^{I}\Delta^{II}\varphi$.

7. Adsorptions- und elektrochemische Vorgänge an hochaktivierter Kohle bei Gegenwart von Sauerstoff.

71. Adsorptionsbefunde.

711. Adsorptionserscheinungen in Säurelösungen, z. B.:



Nach Versuchen von Bartell und Miller[57]) wird von unplatinierter, aschefreier Zuckerkohle aus sauren Lösungen in Gegenwart von Luftsauerstoff Säure adsorbiert. Dieses Verhalten ist durch Untersuchungen von Ogawa[58]), Kolthoff[59]), Schilow und Tschmutow[60]), Bruns und Frumkin[61]), sowie von Lepin und Strachowa[62a]) bestätigt worden. Wie Kolthoff[59]) gezeigt hat, werden die Wasserstoffionen und die Säureanionen in äquivalenten Beträgen adsorbiert. Die Adsorbierbarkeit der anorganischen Säuren nimmt nach diesen Untersuchungen in folgender Reihe ab: $\Gamma_{HCNS} > \Gamma_{HJ} > \Gamma_{HNO_3} > \Gamma_{HJO_3} > \Gamma_{HCl} \approx \Gamma_{HBr} \approx \Gamma_{HClO_4} \gg \Gamma_{H_2SO_4}$, während nach Bartell und Miller[62]) Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure fast gleich gut adsorbiert werden sollen. Nach ihren Untersuchungen ist bei organischen Säuren die Adsorption von Buttersäure am größten, und sie wird immer kleiner für Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Dies steht im Gegensatz zu dem Befund von Nekrassow[63]), der gerade die umgekehrte Reihenfolge findet, nämlich:

$$\Gamma_{Ameisens.} > \Gamma_{Essigs.} > \Gamma_{Prospions.} > \Gamma_{n\text{-}Butters.} > \Gamma_{n\text{-}Valerians.} > \Gamma_{n\text{-}Caprons.} > \Gamma_{n\text{-}Oenanths.}$$

Außer der eben genannten Adsorption von Ionen hat eine genauere Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Kohle gegen Säuren in Gegenwart von Sauerstoff innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches auch einen der adsorbierten Säuremenge äquivalenten Verbrauch von Sauerstoff ergeben[27], [64]) (Tabelle IV). Bruns und Pilojan[65])

Tabelle IV.
Vergleich von Sauerstoffverbrauch und adsorbierter Säuremenge ($c_{HCl} = 0{,}02$ n).

Verbrauchte Milliäquivalente Sauerstoff je g Kohle	Adsorbierte Milliäquivalente HCl je g Kohle
0,012	0,012
0,033	0,035
0,044	0,043
0,052	0,051

haben bei unveränderlichem Sauerstoffdruck die Adsorption von Säure in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration sowie den gleichzeitigen Sauerstoffverbrauch untersucht und gefunden, daß die adsorbierte Säuremenge größer ist als die verbrauchte Gasmenge (Tabelle V). Trägt man die

Tabelle V.
Konzentrationsabhängigkeit der Säureadsorption an Kohle in Gegenwart von Sauerstoff.

Gleichgewichtskonzentration der Säure: Äqu./kg-Lösung	Gleichgewichtskonzentration der Säure: Äqu./Liter/Lösung	Aktivitätskoeffizient der Schwefelsäure	$\log_{II} a_{H^+}$	Aufgenommene O_2-Menge in cm³ je g Kohle, auf 760 mm und 0° C reduziert	Adsorbierte Schwefelsäuremenge je g Kohle	Adsorbierte Schwefelsäuremenge, ausgedrückt in Äquivalenten O_2 (in cm³ je g Kohle)
0,043	0,043	0,477	— 1,688	0,35	0,40	2,2
0,073	0,073	0,405	— 1,529	—	0,44	2,5
0,142	0,142	0,326	— 1,334	0,92	0,58	3,3
0,327	0,330	0,245	— 1,092	1,15	0,60	3,4
0,731	0,748	0,185	— 0,859	1,22	0,80	4,5
1,247	1,298	0,156	— 0,693	1,48	0,86	4,8

tatsächlich verbrauchte Sauerstoffmenge, die man nach Gleichung

$$\ominus + H^+ + \frac{1}{4} O_2 \rightarrow \frac{1}{2} H_2O$$

als Maß für den theoretisch eigentlich zu erwartenden Verbrauch von adsorbierter Säure ansehen kann, in Abhängigkeit vom Logarithmus des Gleichgewichtswertes der Aktivität auf, so ergibt sich in erster

[57]) F. E. Bartell und E. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1866 (1921); **45**, 1109 (1923); E. J. Miller, J. physic. Chem. **30**, 1162 (1926); J. Amer. chem. Soc. **46**, 1150 (1924).

[58]) J. Ogawa, Biochem. Z. **161**, 282 (1925).

[59]) I. M. Kolthoff, Z. Elektrochem. **33**, 497 (1927); siehe auch Fußnote 13.

[60]) M. Schilow und K. Tschmutow, Z. physik. Chem., Abt. A **148**, 233 (1930); **150**, 35 (1930).

[61]) B. Bruns und A. Frumkin, Z. physik. Chem., Abt. A **141**, 141 (1929).

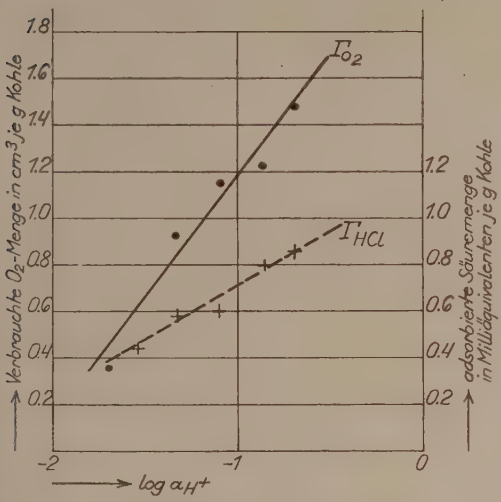
[62a]) L. Lepin und G. Strachowa, Z. physik. Chem., Abt. A **173**, 129 (1935); **176**, 303 (1936).

[62]) F. E. Bartell und E. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1109, Tabelle II (1923).

[63]) B. Nekrassow, Z. physik. Chem. **136**, 22, Tabelle 2 (Kohle V), (1929).

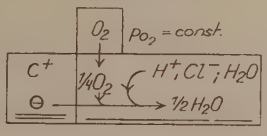
[64]) R. Burstein, A. Frumkin und D. Lawrowskaja, Z. physik. Chem., Abt. A **150**, 431 (1931).

[65]) B. Bruns und A. Pilojan, Z. physik. Chem., Abt. A **155**, 77 (1931).



\+ entspricht den Werten Γ_{HCl}
• entspricht den Werten Γ_{O_2}.

Fig. 5. Konzentrationsabhängigkeit der Säureadsorption bei unverändertem O_2-Druck für das Stoffsystem:



Näherung eine Gerade entsprechend $\Delta\Gamma_i = k \cdot \Delta \ln_{II} a_i$ (Fig. 5). In diesem Zusammenhange sei auf die Arbeit von Wo. Ostwald[66]) hingewiesen, in der die Frage erörtert wird, inwieweit sich unter Heranziehung des Aktivitätskoeffizienten die Erscheinungen der Elektrolytadsorption an Kohle einfacher darstellen und zahlenmäßig schärfer erfassen lassen.

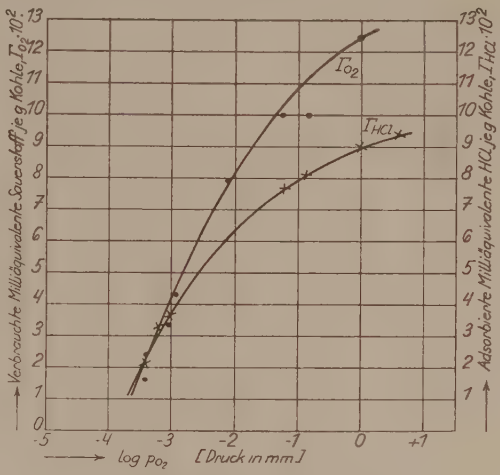
Weiterhin ist von Frumkin, Burstein und Lewin[67]) noch die Abhängigkeit der Säureadsorption vom Sauerstoffdruck bei unveränderlicher Säurekonzentration untersucht worden (siehe Fig. 6). Der gefundene Verlauf ist anders als der früher von Schilow und seinen Mitarbeitern[60, 68, 69]) gefundene (Fig. 7).

[66]) Unter Heranziehung der Arbeiten verschiedener Verfasser hat Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **87**, 128 (1939) den Verlauf der Adsorption von Säuren an Kohle unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten behandelt. Siehe auch Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **87**, 284 (1939).

[67]) A. Frumkin, R. Burstein und P. Lewin, Z. physik. Chem., Abt. A **157**, 442 (1931).

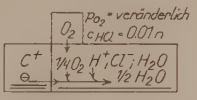
[68]) N. Schilow, H. Schatunowskaja und K. Tschmutow, Z. physik. Chem., Abt. A **150**, 35 (1930).

[69]) Aus dem eigenartigen Verlauf der Kurven glaubt Schilow auf das Vorhandensein verschiedener Oberflächenoxyde auf der Kohle schließen zu dürfen. Vgl. auch L. Lepin, Physik. Z. Sowjetunion **4**, 282 (1933).

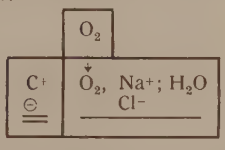

Verbrauchte Milliäquivalente Sauerstoff je g Kohle, $\Gamma_{O_2} \cdot 10^2$
Adsorbierte Milliäquivalente HCl je g Kohle, $\Gamma_{HCl} \cdot 10^2$
Γ_{O_2}
Γ_{HCl}
log p_{O_2} [Druck in mm]

• entspricht den Werten Γ_{O_2}
× entspricht den Werten Γ_{HCl}.

Fig. 6. O_2-Verbrauch und Säureadsorption in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei unveränderlicher Säurekonzentration für das Stoffsystem (nach Frumkin, Burstein und Lewin):



712. Adsorptionserscheinungen in Neutralsalzlösungen, z. B.:



Wie aus den umfangreichen Untersuchungen von Miller[70]) hervorgeht, werden Neutralsalzlösungen nach dem Zusammenbringen mit Kohle in Gegenwart von Luftsauerstoff alkalischer. Es tritt also auch hier die sogenannte „hydrolytische Adsorption" auf. Unter Umständen werden Lösungen, die Eisen- oder Edelmetallionen enthalten, reduziert. So werden nach Bartell und Miller[70]) z. B. Au^+, Ag^+, und Pt^+ zu Metallen und Ferrichlorid zu Ferrochlorid reduziert.

Bei diesen Versuchen werden Kationen und Anionen des betreffenden Salzes nicht in äquivalenten Mengen adsorbiert[71]). Diese Ergebnisse konnten von Kolthoff[59]) vollkommen bestätigt werden. Der Einfluß der verschiedenen Anionen auf die hydro-

[70]) F. E. Bartell und E. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1111 (1923); E. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. **47**, 1270 (1925); J. physic. Chem. **31**, 1198 (1927).

[71]) N. Schilow und K. Tschmutow, Z. physik. Chem., Abt. A **143**, 41 (1929), Tabelle III. Bunichi Tamamushi, Kolloid-Z. **47**, 58 (1929).

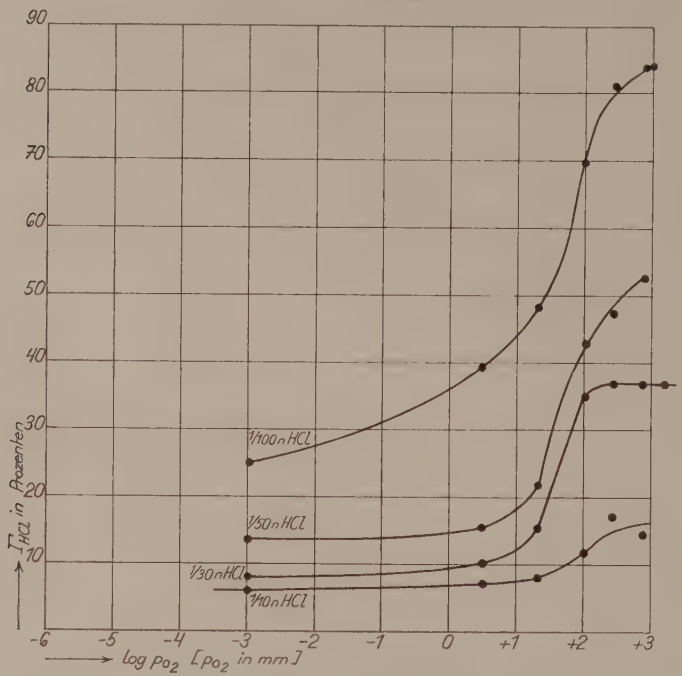
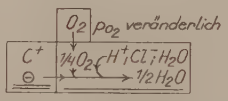


Fig. 7. Γ_{HCl} in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei unveränderlicher Säurekonzentration für das Stoffsystem (nach Schilow u. a.):



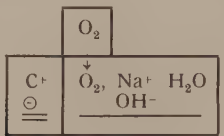
lytische Adsorption macht sich in gleicher Weise wie bei den Säuren bemerkbar. Die Adsorptionsaffinität für Anionen bei gleichem Kation (K^+) ist abgestuft:

$$\Gamma_{CNS^-} > \Gamma_{J^-} > \Gamma_{NO_3^-} > \Gamma_{Cl^-} > \Gamma_{SO_4^{--}}.$$

Die individuellen Adsorptionsunterschiede der Kationen sind nicht so ausgeprägt wie die der Anionen. Nach Schilow und Tschepelewetzky[72]) ergibt sich in bezug auf die Adsorption der Kationen bei gleichem Anion die Reihenfolge:

$$\Gamma_{Li^+} > \Gamma_{Na^+} < \Gamma_{K^+} < \Gamma_{Rb^+} < \Gamma_{Cs^+}.$$

713. Adsorptionserscheinungen in basischen Lösungen, z. B.:



[72]) N. Schilow und M. Tschepelewetzky, Z. phys. Chem. **123**, 248 (1926); M. Tschepelewetzky Z. physik. Chem. **136**, 34 (1928).

Die Untersuchungen von Miller[70]), Kruyt u. de Kadt[15]), Kolthoff[59]) und anderen haben keine Adsorption von Basen an Kohle in Gegenwart von Luftsauerstoff ergeben. In einigen Fällen ist bei Anwendung größerer Kohlemengen sogar eine negative Adsorption beobachtet worden: Während die Absolutmenge der Natronlauge vor und nach der Adsorption gleich geblieben ist, ist die Basenkonzentration nach der Adsorption größer geworden. Dies wäre gleichbedeutend mit einer Adsorption von Wasser an Kohle. Im Laufe der Zeit geht aber diese Adsorption wieder zurück[73]).

72. Aussagen über das Galvanipotential $^{I}\Delta^{II}\varphi$ und das elektrokinetische Potential ζ an hochaktivierter Kohle in Gegenwart von Sauerstoff.

Für die mit Sauerstoff gesättigten Stoffsysteme[51]) lauten die potentialbestimmenden Reaktionen[74]) in Gegenwart von Säuren

$$\ominus + H^+ + \frac{1}{4} O_2 \rightarrow \frac{1}{2} H_2O,$$

bei Gegenwart von Basen:

$$\ominus + \frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O \rightarrow OH^-.$$

Das Galvanipotential $^{I}\Delta^{II}\varphi$ ist hier positiver als für die mit Wasserstoff gesättigten Stoffsysteme. Ferner wird mit steigendem p_H-Wert der Lösungen das Galvanipotential für saure Lösungen nach

$$^{I}\Delta^{II}\varphi = {}^{I}\Delta^{II}\varphi_0'' + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \cdot c_{H^+}$$

und für basische Lösungen nach

$$^{I}\Delta^{II}\varphi = {}^{I}\Delta^{II}\varphi_0''' + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{p_{O_2}^{\frac{1}{4}}}{c_{OH^-}}$$

negativer werden. Im Einklang mit diesen thermodynamisch geforderten Erwartungen stehen u. a. die von v. Naray-Szabo[75]) an Kohle bei einer Atmosphäre Sauerstoffdruck gemessenen E_h-Werte. So findet er in 2 n H_2SO_4 für den E_h-Wert $E_h = +0{,}827$ Volt, in 27proz. NH_4Cl-Lösung $E_h = +0{,}378$ Volt und in 15proz. Natronlauge $E_h = +0{,}204$ Volt.

Elektrokinetische Messungen an sauerstoffbeladener Kohle liegen bedeutend mehr vor, als für Kohle, die mit Wasserstoff behandelt worden ist.

[73]) E. J. Miller, J. physic. Chem. **36**, 2969 (1932).

[74]) Einzelheiten über Elektrodenvorgänge siehe bei E. Lange und K. Nagel, Z. Elektrochem. **44**, 792; 856 (1938).

[75]) v. Naray-Szabo, Z. Elektrochem. **33**, 15 (1927).

Ähnlich wie bei den Adsorptionsuntersuchungen ist ein Teil dieser Untersuchungen mit aschehaltiger, nicht vorbehandelter Kohle erhalten worden[76]). Kruyt und de Kadt[15]) haben für Kohle, die bei 950° C im CO_2-Strom aktiviert worden ist, stets eine positive Ladung gefunden, während Frampton und Gortner[77]) das elektrokinetische Verhalten, unabhängig von der Vorbehandlung der Kohle und der Art der Säure, stets ein negatives ζ-Potential beobachtet haben. Roychoudhury, Nandi und Banerjee[78]) finden im Durchschnitt die Kohle in Gegenwart von Luftsauerstoff negativ geladen, doch haben sie auch positiv geladene Kohle hergestellt. Nach Miller[79]) soll jedoch die von jenen Autoren schon in früheren Arbeiten gewählte Art der Vorbehandlung der Kohle unzulänglich sein.

Wie Versuche von Pilojan, Kriworutschko und Bach[52]) zeigen, ändert sich das elektrokinetische Potential ζ im gleichen Sinne wie das Galvanipotential ${}_{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi$ (Tabelle VI). Für saure Lösungen deutet die

Tabelle VI. Wanderungsgeschwindigkeiten von „Sauerstoffkohle".

Elektrolyt	Messungen von Pilojan, Kriworutschko und Bach			Messungen von Bach und Zimin		
	Normalität	p_H	Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit in $\frac{\mu/\text{sec}}{\text{Volt/cm}}$	Normalität	p_H	Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit in $\frac{\mu/\text{sec}}{\text{Volt/cm}}$
HCl	10^{-3}	3	+ 3,21			
	10^{-4}	4	+ 1,93			
H_2O		~7	+ 1,54			
NaOH*	0,0000	~7	+ 2,53	0,0000	~7	+ 3,3
	$2 \cdot 10^{-4}$	10,3	+ 1,38	$5 \cdot 10^{-5}$	9,7	+ 2,3
	$4 \cdot 10^{-4}$	10,6	+ 0,63	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	10	+ 1,6
	$8 \cdot 10^{-4}$	10,9	0			
	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	11	schwach negativ			
	$4 \cdot 10^{-3}$	11,6	— 1,72	$3 \cdot 10^{-3}$	11,5	— 1,54
	$1 \cdot 10^{-2}$	12	— 1,82	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	12	— 1,7
	$2 \cdot 10^{-2}$	12,3	— 2,02			

*) Die Messungen mit NaOH wurden mit einer anderen Kohleprobe ausgeführt als die mit HCl. Aus dem gleichen Grunde sind die Messungen von Pilojan, Kriworutschko und Bach nur bedingt mit denen von Bach und Zimin vergleichbar.

kataphoretische Geschwindigkeit der Sauerstoffkohle auf positives ζ. Mit abnehmendem Wasserstoffionengehalt der Lösung wird die kataphoretische Geschwindigkeit immer kleiner und in stärker alkalischen Lösungen wird sogar ein negativer ζ-Wert erreicht. Allerdings schwankt die Wanderungsgeschwindigkeit der Kohle in alkalischen Lösungen in nicht genau geprüfter Weise und unter Umständen bleibt die Kohle sogar in alkalischen Lösungen noch positiv[53]).

Auch Bartell und Lloyd[20]) haben die mit Sauerstoff beladene Kohle in reinem Wasser positiv geladen gefunden, jedoch laden sich die Kohleteilchen im Laufe der Zeit um. Bennister und King[23]) finden die Kohle in reinem Wasser stets negativ geladen.

73. Besprechung der Ergebnisse an mit Sauerstoff gesättigter hochaktivierter Kohle.

In gleicher Weise wie für die Wasserstoffkohle sollen auch hier die Betrachtungen unter Berücksichtigung des Adsorptions- und des elektrochemischen Verhaltens durchgeführt werden. Diesmal soll mit den alkalischen Lösungen begonnen werden. Auf Grund des elektrokinetischen Verhaltens dürfte, auch hier abgesehen von $\Delta\varphi_{Dipol}$, die mit Sauerstoff beladene Kohle im Sinne eines Elektronenmangels eine positive Ladung $\Delta\varphi_{Ion} > 0$ besitzen. Da die Kohle mit abnehmendem p_H immer positiver werden muß, müssen z. B. beim Übergang von $p_H = 12$ zu $p_H = 10$ weitere Elektronen aus der festen Seite der Doppelschicht verschwinden und dadurch weitere positive Ladungen entstehen (Fig. 8). Dies dürfte unter Verbrauch von Sauerstoff und Wasser geschehen, wobei Hydroxylionen gebildet werden:

$$\ominus + \frac{1}{4}\,O_2 + \frac{1}{2}\,H_2O \rightarrow OH^-.$$

Wegen der Elektroneutralitätsbedingung müssen gleichviel Hydroxlionen als Gegenionen in die Lösungsseite der Doppelschicht übergehen. Insgesamt

[76]) Hierzu seien folgende Arbeiten erwähnt: J. Perrin, J. Chim. physique **2**, 601 (1904); A. Gyemant, Kolloid-Z. **28**, 103 (1921); S. Goldberg, Kolloid-Z. **30**, 230 (1922); Umetsu, Biochem. Z. **135**, 442 (1923); C. Fromageot, Compt. rend. **179**, 1404 (1924); J. Ogawa, Biochem. Z. **161**, 275 (1925); wie groß die Schwankungen des isoelektrischen Punktes von unbehandelter Kohle sein können, geht aus den Versuchen von O. Spengler und E. Landt, Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **78** (Technischer Teil), 81 (1928), hervor.

[77]) V. L. Frampton und R. A. Gortner, J. physic. Chem. **41**, 567 (1937).

[78]) S. Roychoudhury, S. K. Nandi und I. K. Banerjee, J. Indian chem. Soc. **13**, 410 (1936).

[79]) E. J. Miller, J. physic. Chem. **36**, 2967 (1932).

[80]) Über die Beeinflussung des elektrokinetischen Potentials von kolloidem Graphit durch Röntgenstrahlen siehe J. A. Crowther, H. Liebmann und R. Jones, Phil. Mag. **26**, 120 (1938).

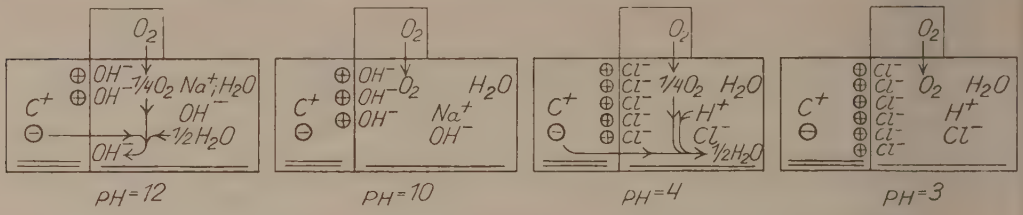
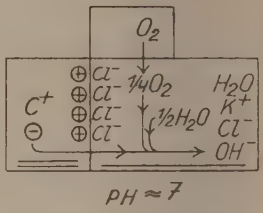


Fig. 8

Wahrscheinliche Deutungsmöglichkeit der beim Übergang von alkalischer zu saurer Lösung beobachteten Adsorptionsbefunde an „Sauerstoffkohle" unter Annahme einer positiven „Ladung" der Kohle.



wird sich daher diese Ladungsänderung der ganzen Doppelschicht im Innern der Lösung nicht bemerkbar machen, im Einklang damit, daß bei p_H-Änderungen keine OH^--Ionendesorption beobachtet worden ist.

Bei den sauren Lösungen müssen z. B. beim Übergang von $p_H = 4$ zu $p_H = 3$ auf Grund dieses Bildes gleichfalls weitere Elektronen aus der festen Seite der Doppelschicht verschwinden, damit — im Einklang mit der größeren kataphoretischen Geschwindigkeit — der positivere Wert erreicht wird. Dieser Zustand kann unter Verbrauch von Sauerstoff aus der Gasphase und von Wasserstoffionen aus dem Inneren der Lösung erzielt werden:

$$\ominus + H^+ + \frac{1}{4} O_2 \rightarrow \frac{1}{2} H_2O.$$

Zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität müssen in diesem Falle dann negative Ionen (Cl^--Ionen) aus dem Innern der Lösung in die Lösungsseite der Doppelschicht eingebaut werden. Im Innern der Lösung tritt daher ein Verlust an Säure unter gleichzeitigem Sauerstoffverbrauch auf, d. h. es wird im Einklang mit dem Experiment „Säure adsorbiert".

In ähnlicher Weise wie bei der Wasserstoffkohle kann auch die hydrolytische Adsorption in neutralen Salzlösungen an Kohle in Gegenwart von Sauerstoff gedeutet werden. Unter Verbrauch von Sauerstoff bilden sich Hydroxylionen, die im Einklang mit dem Experiment, in das Innere der Lösung gehen:

$$\ominus + \frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O \rightarrow OH^-.$$

Die Kohle selbst würde — ähnlich wie im Falle der Säuren und Basen — positiv geladen und wegen der Elektroneutralitätsbedingung werden die in großer Menge vorhandenen Anionen am Aufbau der Lösungsseite der Doppelschicht beteiligt sein.

Daß die vorstehende Deutung der Befunde im Sinne der Fig. 8 die wahrscheinliche ist, erkennt man auch daran, daß die entgegengesetzte Annahme einer negativen Kohle im Sinne der Fig. 9 zu nicht bestätigten Folgerungen führt. Da die Kohle beim Übergang von $p_H = 12$ zu $p_H = 10$ positiver wird, müßten bei dieser Deutung aus der festen Seite der Doppelschicht Elektronen, aus der Lösungsseite Natriumionen verschwinden. Die Elektronen können zusammen mit Sauerstoff und Wasser Hydroxylionen bilden:

$$\ominus + \frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O \rightarrow OH^-,$$

die so wie die Natriumionen in das Innere der Lösung gehen müßten. Die alkalische Lösung wird aber tatsächlich nicht alkalischer.

Ferner müßten im Falle der Säure beim Übergang von $p_H = 4$ zu $p_H = 3$ aus der ganzen Doppelschicht Elektronen und Wasserstoffionen verschwinden und unter Sauerstoffverbrauch reagieren nach:

$$\ominus + \frac{1}{4} O_2 + H^+ \rightarrow \frac{1}{2} H_2O.$$

Im Innern der Lösung würde man nach diesem Bilde keine Veränderung beobachten. Da aber tatsächlich H^+-Ionen verbraucht werden, wird diese zweite Deutung auch in dieser Hinsicht nicht bestätigt.

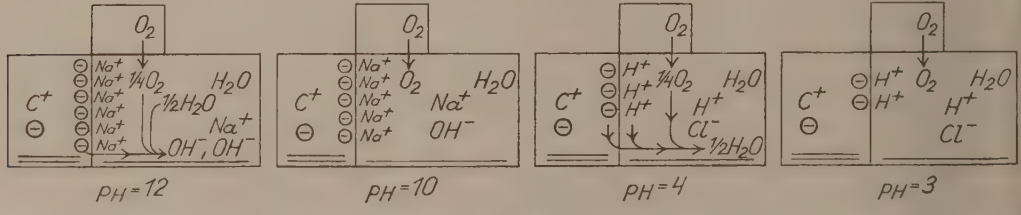


Fig. 9. Unwahrscheinliche Deutungsmöglichkeit der beim Übergang von alkalischer zu saurer Lösung beobachteten Adsorptionsbefunde an „Sauerstoffkohle" unter Annahme einer negativen „Ladung" der Kohle.

8. Zusammenfassende Besprechung sämtlicher Befunde an Kohle.

Zur Deutung der Adsorptionserscheinungen an Kohle, insbesondere der Befunde über die hydrolytische Adsorption, sind auch verschiedene andere Theorien in Betracht gezogen worden. So nehmen Bartell und Miller[81]) an der Grenze Kohle/Lösung adsorbierte gerichtete und nicht gerichtete Wassermoleküle an. Daß bei dieser Betrachtungsweise die diffuse Seite der Doppelschicht fehlt, ist von Mukherjee[82]) erkannt worden. Kolthoff[13, 59]) zieht bei seinen Bemerkungen auch die Oberflächenspannung in Betracht. Schilow[24, 69]) nimmt verschiedene Oberflächenoxyde auf der Kohle an, während Frumkin[27]) die Kohle als Gaselektrode behandelt. Von Ockrent[83]) werden die Unterschiede in den Adsorptionseigenschaften der bei verschiedenen Temperaturen aktivierten Kohle mit dem Fehlen oder Vorhandensein einer bei hoher Temperatur adsorbierten Wasserschicht verknüpft.

Wie oben gezeigt worden ist, können viele Befunde über das elektrokinetische und Adsorptionsverhalten der Kohle, die bei hoher Temperatur aktiviert worden ist, mit Hilfe der Gaselektrodentheorie erklärt werden. Allerdings kann man die Adsorption von Benzoesäure an Kohle, die durch Wasserstoff oder Sauerstoff überhaupt nicht beeinflußt wird[84]) oder die Adsorption von Tetraäthylammoniumhydroxyd[85]) mit den oben entwickelten Vorstellungen nicht erklären. Im allgemeinen wird man in solchen Fällen auch die unvollständige Dissoziation der Elektrolyte zu berücksichtigen haben, denn schwach dissoziierte Elektrolyte werden sich anders verhalten als starke Elektrolyte. Bei großen Ionen werden sich wohl auch van der Waals'sche Kräfte bemerkbar machen. Es erscheint also durchaus verständlich, daß bei hohen Konzentrationen und in schwachen Elektrolyten andere Ergebnisse zu erwarten sind als bei geringen Konzentrationen[86]).

Weitere Verwicklungen liegen offenbar vor bei den Befunden von Schilow[60, 68]) und Frumkin[67]) über die Abhängigkeit der Säureadsorption vom Sauerstoffdruck. Ferner steht der Befund von Frampton und Gortner[77]) über die Unabhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Vorbehandlung der Kohle mit verschiedenen Gasen mit den experimentellen Ergebnissen von Bach[52, 53]) im Widerspruch. Sonderbarerweise fehlen elektrokinetische Untersuchungen an gasfreien Stoffsystemen. Ferner wurde schon auf die Befunde an Kohle, die bei etwa 400° C aktiviert worden ist, hingewiesen, die erheblich anderes Verhalten zeigen als hochaktivierte Kohle.

Abgesehen also von solchen Befunden an Kohle, die noch einer weiteren Klärung bedürfen, kann eine große Zahl experimenteller Ergebnisse der hier besprochenen Stoffsysteme unter Verwendung allgemeiner, elektrochemischer Gesichtspunkte bis zu einem gewissen Grade einheitlich gedeutet werden. Nimmt man Elektronen als potentialbestimmende Ionen an, so können die bisher festgestellten Adsorptionseigenschaften von Kohle und — wie anschließend angedeutet wird — auch an Platin in Gegenwart von gasförmigem Wasserstoff oder Sauerstoff unter Heranziehung der elektrokinetischen Befunde in einfacher Weise im Sinne der Wasserstoff- bzw. Sauerstoffelektrode gedeutet werden. Die wichtigsten Ergebnisse der hier in Betracht kommenden elektrochemischen Zweiphasensysteme sind:

1. Die in gleicher Richtung liegenden Änderungen des Galvanipotentials $I\Delta II\varphi$ und des elektrokinetischen Potentials[87]) ζ,

2. die Übereinstimmung des beobachteten elektrokinetischen Potentials mit den tatsächlich festgestellten Adsorptionseigenschaften.

Zur weiteren Prüfung dieser Vorstellungen sind aber noch weitere Versuche mit Platin in Gegenwart von Wasserstoff oder Sauerstoff nötig. So kann z. B. bei Verwendung von Platin auf die Frage, ob und in welchem Umfange beim Adsorptionsvorgang Gasentwicklung oder Gasverbrauch auftritt und inwieweit die verbrauchte oder entwickelte Gasmenge den adsorbierten Beträgen äquivalent ist, bis heute keine Antwort gegeben werden. Desgleichen dürften auch noch elektrokinetische Versuche mit Platin in Gegenwart von Wasserstoff oder Sauerstoff zweckmäßig erscheinen, um entscheiden zu können, inwieweit sich hier die angestellten Betrachtungen anwenden lassen.

9. Elektrochemische Vorgänge an Platin in Gegenwart von Wasserstoff oder Sauerstoff.

Es liegt nahe, die Adsorption von Säuren, neutralen Salzen und Basen in Gegenwart von Wasserstoff oder Sauerstoff an Platin, sowie die zugehörigen elektrokinetischen Beobachtungen in gleicher Weise wie die entsprechenden Vorgänge an Kohle aufzufassen. So sind in Arbeit[1]) l einige Adsorptionserscheinungen an Platin in Gegenwart von Wasserstoff im Sinne der Wasserstoffelektrode gedeutet worden. Die von Frumkin und seinen Mitarbeitern[28, 88, 89]), Kolthoff und Kameda[90]) und von Billitzer[91]) an Platinwasserstoffsolen durchgeführten Adsorptionsmessungen mit Säuren, Neutralsalzen und Basen, sowie die elektrokinetischen Messungen von Bala-

[81]) F. E. Bartell und E. J. Miller, J. physic. Chem. **28**, 992 (1924).

[82]) I. N. Mukerherjee, J. Indian chem. Soc. **2**, 191 (1925).

[83]) Ch. Ockrent, J. chem. Soc. **1934**, 301.

[84]) B. Bruns und A. Frumkin, Z. physik. Chem., Abt. A **141**, 150 (1929).

[85]) E. J. Miller, J. physic. Chem. **36**, 2977 (1932).

[86]) Vgl. A. Kellermann und E. Lange, Z. anorg. allg. Chem. **256**, 151 (1938).

[87]) Nach Untersuchungen von H. Freundlich und G. Ettisch, Z. physik. Chem. **116**, 401 (1925) ändern sich in verwickelteren Systemen das Galvanipotential $I\Delta II\varphi$ und das elektrokinetische Potential ζ, z. B. an der Grenzfläche Glas/Elektrolytlösung, nicht in gleicher Richtung; siehe ferner H. Freundlich, Trans. Faraday Soc. **22**, 440 (1926). Siehe in diesem Zusammenhange auch die theoretischen Betrachtungen von A. March, Trans. Faraday Soc. **31**, 1468 (1935).

[88]) A. Frumkin und A. Slygin, Acta physicochim. URSS. **5**, 836 (1936).

[89]) A. Frumkin und A. Donde, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1816 (1927).

[90]) I. M. Kolthoff und T. Kameda, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2888 (1929).

[91]) J. Billitzer, Z. physik. Chem. **45**, 320 (1903).

schowa und Bach[92]) können genau so wie die entsprechenden Befunde an Kohle gedeutet werden.

Auch die von Billitzer[91]) und von Kolthoff und Kameda[90]) beobachtete Adsorption von Säure an Platin in Gegenwart von Sauerstoff entspricht in vieler Hinsicht den Befunden an Kohle. Im besonderen sollte man in Neutralsalzlösungen in Gegenwart von Sauerstoff — entsprechend den Befunden an Kohle — das Auftreten von Hydroxlionen in der Lösung erwarten.

Nach den Versuchen von Frumkin und Donde[89]) und den damit im Einklang befindlichen Befunden von Kolthoff und Kameda[90]) ist dies jedoch nicht der Fall, im Gegenteil ist sogar eine geringe Wasserstoffionenmenge in der Lösung nachweisbar. Basen werden, wie aus den Befunden von Pennycuick[93]) und Kolthoff und Kameda[90]) hervorgeht, an Platin nicht adsorbiert.

Die Wasserstoffionenadsorption an Platin in sauren Lösungen in Gegenwart von Sauerstoff läßt sich unter der Annahme eines positiv geladenen Platins wie bei der Kohle (vgl. S. 102) erklären.

Das Auftreten von Wasserstoffionen in Neutralsalzlösungen und die Adsorption von Basen an Platin in Gegenwart von Sauerstoff ist von verschiedenen Verfassern[90, 92, 94]) mit dem Vorhandensein saurer Oxyde auf der Platinoberfläche in Verbindung gebracht worden.

Erlangen, 26. Juli 1939.

[92]) N. A. Balaschowa und N. Bach, Acta physicochim. URSS. **7**, 899 (1937); J. physic. Chem. (russ.: Sh. fisitscheskoi Chimii) **10**, 575 (1937).

[93]) S. W. Pennycuick, Z. physik. Chem., Abt. A **148**, 413, 420 (1930).

[94]) S. W. Pennycuick, Kolloid-Z. **54**, 21 (1931); J. Amer. chem. Soc. **52**, 4621 (1930); J. chem. Soc. **1927**, 2600; **1928**, 551, 2108; **1929**, 618, 623; **1930**, 1477.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Juza, R., R. Langheim und H. Hahn, **Zur Bestimmung der Bindungsart in Adsorptionsmitteln.** (Angew. Chem. **51**, 354, 1938.)

Zu den neueren Prüfungsarten durch Elektronenemission, Elektronenbeugung, Lichtabsorption und elektrischer Leitfähigkeit der adsorbierten Schicht kommt hier noch die Bestimmung von deren magnetischer Suszeptibilität. Bei der Adsorption von O_2 an aktive Kohle entspricht diese nicht dem, was man aus den Suszeptibilitäten von C und O erwarten sollte. Der erste adsorbierte O, d. h. 4,3 bis 4,9 mg O wird von 1 g Kohle als Oberflächenoxyd gebunden und äußert sich magnetisch überhaupt nicht. Ähnlich ist es bei der Adsorption von Br. Nach dieser chemischen Bindung kommt eine physikalische. R. E. Lg.

Hüttig, G. F., G. Markus und E. Franz, **Über die Lösbarkeit von Aluminiumoxyden.** (Angew. Chem. **51**, 397, 1938.)

Nach gewisser thermischer Vorbehandlung scheint es, als sei einem sehr schwer löslichen Al_2O_3 eine geringe Menge eines viel löslicheren beigemengt. Das wird durch einen Hedvall-Effekt zu deuten gesucht. Es kann sein, daß die bei höherer Temperatur den ganzen Kristallit ergreifende Gitterstörung sich bei niederer Temperatur auf die Oberflächenschicht beschränkt und so nur diese löslicher macht. [Also etwas Ähnliches wie die Beilby-Schicht, die bei einer Politur entsteht. Ref.] R. E. Lg.

Berg, W. F., **Kristallwachstum aus Lösungen.** (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **164**, 79, 1938.)

An der Spitze eines wachsenden $NaClO_3$-Kristalls soll die Konzentration am größten sein. In einer adsorbierten Lage findet die Volmer'sche Wanderung der Moleküle statt. R. E. Lg.

Kautsky, H., und F. Greiff, **Die Chemie der adsorptiven Bindung. II.** (Z. anorg. allg. Chem. **236**, 134, 1938.)

Der Grenzflächenbau des Siloxens und seiner Derivate ist wegen seiner Einfachheit besonders geeignet zu Adsorptionsversuchen. Das Mosaik der Stellen verschiedener Aktivität, mit denen man bei den anderen porösen Körpern auch nach der Aktivierung zu rechnen hat, scheint hier zu fehlen. Das zeigt sich in den langen geradlinigen Isothermen bei der Adsorption von Methan, Äthan und Propan. Diese steigt mit zunehmender Kettenlänge.

Während Siloxen nur eine Art adsorptiv wirkender Bindungsstellen hat, bildet sich noch eine zweite Art dazu, wenn man H im Siloxen durch Br ersetzt. Besonders beim Tribromsiloxen zeigt sich eine Steigerung der Adsorption, die anderen Gesetzen gehorcht als die an Siloxen. R. E. Lg.

Masing, G., **Zur Frage der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit (K.G.) unterkühlter Schmelzen.** (Z. Metallkunde **1939**, 45.)

Kolloidchemisch besonders wichtig an der Deutung dieser in Kapillaren auskristallisierenden Stoffe (Azetanilid, Dinitrobenzol usw.) ist die Warnung vor einer Bauschanalyse der Wärme- und Stoff-Verteilung. Man muß den Blick hauptsächlich richten auf an der Front wachsenden Nadelspitzen. Diese sind um so feiner ausgebildet, je größer die Unterkühlung war. Der Satz von Tammann, wonach dort die normale Schmelztemperatur herrsche (bedingt durch die Kristallisationswärme), stimmt nicht. Die Temperatur muß dort etwas tiefer sein. Ebenso stimmt die Vorstellung von O. Lehmann nicht, wonach die Diffusion in der Umgebung der Spitzen erleichtert ist. Vielmehr wird das Neuhinzukommende zunächst an die Flanken der Nadel gelangen. Dort wird es aber nicht ins Gitter eingebaut, sondern rutscht im Sinne von M. Volmer zur Spitze, um dort eingebaut zu werden. [Bei der „Keimwirkung" hat man hiernach zu unterscheiden den Ort des Einfangens und den Ort der Einlagerung in das Gitter. Das Eingefangene ist zuerst in einer Art von naszierendem Zustand. Aber auch von der Nadelspitze kann man ähnliches annehmen. Es ist ähnlich wie bei der Entstehung des latenten Bildes im AgBr-Korn, wo das vom Br-Ion abgegebene Elek-

tron fern von dem Ort, wo es freigeworden ist, die Entladung eines Ag-Ions veranlaßt. Ref.]
R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung
(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Mérigoux, R., **Fettflecke auf Glas.** (Rev. Optique **16**, 281, 1937.)

Die auf dem Glas vorhandene Wasserhaut erleichtert die Ausbreitung eines aufgesetzten Fetts, wenn hydrophile Gruppen darin vorhanden sind. Ansatz von Fettdämpfen wird jedoch dadurch gestört. Die günstige Wirkung der Alkalität des Glases auf die Fettannahme wird durch Kochen in Säure aufgehoben.
R. E. Lg.

Koch, P. A., **Zwei neue Untersuchungsverfahren für Zellwollen.** (Melliands Textilber. **1939**, 177.)

Auch dann, wenn die Viskosezellwolle nach dem Streckspinnverfahren in strömender Flüssigkeit gearbeitet ist (Lanusa und Schwarza, W.) kann man sie im Dunkelfeld an der Oberflächen- und Tiefenstruktur von der Kupferseide unterscheiden. Auch die Quellungsbilder in Kuoxam sind verschieden. Reine Azetatseide quillt in Kuoxam nicht. Es kann aber zur Fetzenablösung kommen, wenn die Oberfläche hydrophobisiert worden war oder wenn sie nach R. Heller eine künstliche Kutikula erhalten hatte. R. E. Lg.

Werthan, S., und G. W. Ashman, **Die Bewitterungsprüfung der Anstriche.** (Farben-Ztg. **44**, 710, 1939.)

Nach den hier geschilderten Befunden haben wir noch kein Prüfverfahren, welches in abgekürzter Zeit Resultate gibt, welche mit denen der natürlichen Bewitterung verglichen werden können. Ein künstliches Tropenklima bringt raschere Verwitterung, doch auch solche anderer Art. Bei horizontaler, vertikaler oder schräger Lage der bestrichenen Tafeln bilden sich die Spannungen und Risse ganz verschieden aus. Auftragsdicke, Auftrags- und Trocknungsart bringen weitere Unterschiede.

[Bei der künstlichen Bewitterung wird meist vergessen, daß ein Wechsel von Nässe und Trockenheit und von Temperaturschwankungen bei der natürlichen Bewitterung sehr wesentlich ist.]
R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Griessbach, R.-Wolfen, **Über die Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbesondere auf Harzbasis.** (Beiheft zu Angew. Chem. **1939**, Heft 16.)

Nach einer geschichtlichen Betrachtung erörtert der Verf. das Wesen der Austauschharze als polyvalente Festsäuren bzw. Basen, welche mit Basen oder Säuren in umkehrbarer Weise reagieren unter der Voraussetzung, daß die Harzkörper in dem flüssigen Medium, in welchem sich die Umsetzungen abspielen sollen, praktisch unlöslich und beständig sind.

Über die Theorie dieser Vorgänge liegen eine größere Zahl von Arbeiten vor. Aus den gegebenen Beziehungen wählt Verf. einige theoretisch gut begründete und technisch wichtige aus, um sie für die Charakterisierung der Materialeigenschaften nützen zu können. Die aus den Rothmund-Wiegner'schen Exponentialfunktionen sich ergebende Formel

$$p_H = \log \frac{1}{C} + \log \left[1 + \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{y_2}{y_1} \right)^p \right]$$ wird experimentell geprüft.

$\frac{k_2}{k_1}$ = Verhältnis der Dissoziationskonstanten von Austauschersalz zu Austauschersäure;

$\frac{y_2}{y_1}$ = Beladungsverhältnis des H^+-Austauschers;

C = konstante zu Anfang zugesetzte Neutralsalzmenge.

Der Sonderfall $p = 1$ entspricht dem Massenwirkungsgesetz. Die für Harzaustauscher gefundenen Kurven fügen sich in die berechneten Kurvenscharen mit einem Exponenten von etwa 1,5 ein, die zum Vergleich für Austauscherkohlen gefundenen Kurven gehorchen offenbar einem höheren Exponenten. Hieraus folgt, daß die Harzaustauscher in ihren Eigenschaften den Zeolithen näherstehen, während die Kohlenaustauscher sich den A-Kohlen annähern. Die Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Kurven ist im Bereich der mittleren Beladung am besten.

Verf. erklärt weiterhin ausführlich die Herstellung der Austauscherharze; solche sauren Charakters sind Harze vom Bakelit-Typ, während basische Austauschharze den Aminoplasten nahestehen. Das Problem besteht im systematischen Einbau stark austauschaktive Gruppen tragender Komponenten in die Grundkörper zur Erzeugung von auf diese Weise variablen Mischharzen.

Es wird außerdem ein Überblick gegeben über die zur Prüfung von Kationen- und Anionenaustauschern verwendeten Arbeitsmethoden.

Die wichtigsten Anwendungsgebiete der neuen Austauscher werden besprochen, unter anderen die Enthärtung von Wässern (Neutralaustausch), partielle Entsalzung von karbonatreichen Wässern (Neutralaustausch in Verbindung mit teilweisem Wasserstoffaustausch), Entsalzungen von Wässern (aufeinanderfolgend Wasserstoff- und Hydroxylionenaustausch) und Anwendungen für metallurgische und chemische Zwecke. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß die neuen Typen von Austauschkörpern eine große Anzahl von neuen Anwendungsmöglichkeiten in der chemischen Technik eröffnen und daß mit ihrer Hilfe bei zweckmäßigem Einsatz eine sehr vielseitige Möglichkeit zur Durchführung von Reaktionen gegeben ist. Kurt Ueberreiter.

Matuo, G., **Veränderung von Kolloiden durch Röntgenstrahlung und die Beziehung zwischen Kolloidstabilität und Strahlenempfindlichkeit.** (Japan. J. Obstatrics Gynecol. **21**, 386, 1938.)

Mit zunehmender Bestrahlung geben Ovalbumin und Globulin erleichterte Trübung bei Alkoholzusatz. Viskosität und Oberflächenspannung nehmen zu. Beim I.P. ist die Wirkung am geringsten. Wahrscheinlich lassen sich die beiden letzteren Wirkungen durch Verminderung der Hydratation deuten.
R. E. Lg.

Mee, A. J., **Der nascierende Zustand.** (School Sci. Rev., Nr. **77**, 28, 1938.)

Der erste Deutungsversuch für den Wasserstoff stammt von Laurent: H-Atome. Dagegen sind wiederholt Bedenken geäußert worden. Auch die Annahme einer allotropen Modifikation ähnlich dem Ozon (Ossan 1850), also H_3, hat sich nicht gehalten. Wilh. Ostwald wies auf die außerordentlich hohen Drucke hin, die in äußerst kleinen Gasblasen in einer Flüssigkeit herrschen müssen. Reduktionswirkungen,

die Zenghelis (1920) erhielt, als er H_2 in die Poren von Papier preßte, könnten dafür sprechen. Pinkus (1930): Jede Substanz hat bei ihrer Entstehung besondere Eigenschaften. Annahme von Zwischenprodukten, die damals noch nicht zu fassen waren —. Gegen die Annahme von Ionen spricht die Tatsache, daß die Wirkung des naszierenden Wasserstoffs erhalten bleibt, wenn man die Ionen durch ein elektrisches Feld oder Durchleiten durch Glaswolle entfernt hatte. — Mee sucht aus der Überspannung, d. h. der Verzögerung der Entstehung von Wasserstoffgas bei der Elektrolyse zu lernen. Vielleicht Adsorption von Wasserstoff an der Elektrode und nur langsame Desorption. Aber bei Elektroden und Elektrolyten, die besonders hohe Überspannung erfordern, ist die Reduktionswirkung nicht größer. Es scheint, daß Mee zum Schluß doch wieder beim H-Atom landet. (Vgl. dazu auch Bancroft, Kolloid-Z. **20**, 152, 1917.)
R. E. Lg.

Clayton, W., und J. F. Morse, **Unmittelbare Beobachtung der Emulsionsbildung.** (Chem. and Ind. [London] **58**, 304, 1939.)

Wood'sches Metall wird durch umgerührtes heißes Wasser in Tröpfchen zerteilt, die durch Abschrecken mit kaltem Wasser diese Teilchengröße beibehalten. R. E. Lg.

de Brouckère, L., **Über das Adsorptionsvermögen von Bariumsulfat, II.** (Bull. Soc. chim. Belgique **47**, 702, 1938.)

Die hier gefundenen Unterschiede in der Wasserbindung erklären sich nicht durch verschiedene Teilchengröße, sondern durch verschiedene Gestalt der Teilchen. Die selbst hergestellten binden wegen ihrer Schneeflockenform mehr als die von Kolthoff hergestellten dichten (prismatischen) Kriställchen.
R. E. Lg.

Hedvall, J. A., und G. Cohn, **Photoaktivierung von Festkörpern und ihre Wirkung auf die Adsorption.** (Nature [London] **143**, 330, 1939.)

Bei Betrachtung ändert sich der Elektronenzustand der Gitterteilchen und damit das Potential des Oberflächenfeldes. Bestrahlung von Kadmiumsulfid setzt die Adsorption von Phenolphthalein herab. R. E. Lg.

Isemura, T., **Untersuchungen über rhythmische Fällungen.** (Bull. chem. Soc. [Japan] **14**, 179, 1939.)

Eingehende Beschreibung von 32 neuen Reaktionen von Ba-, Pb-, Bi-, Co-, Ni-, Ag-, Ca-, Sr-, Ce-, Cu-, Fe- und Ur-Salzen in Gelatine- oder SiO_2-Gallerten, bei welchen rhythmische Niederschlagsbildungen auftreten können. R. E. Lg.

Cook, L. G., **Untersuchungen über Chrom- und Eisenhydroxyde und ihre Bedeutung für die Emaniermethode.** (Z. physik. Chem. Abt. B **42**, 221, 1939.)

Die Bildung der Hydroxyde wird in Gegenwart von Radiothor vorgenommen. Die Emanationsabgabe wird bei steigenden Temperaturen gemessen. Der allmählich erfolgende Übergang des Hydroxyds in das kristalline Oxyd hemmt das Hinausdiffundieren. Bei 1200° C tritt Teilchenvergrößerung ein. [Das ist auffallend spät. Denn Berzelius hatte 1812 beim gefällten Chromhydroxyd die mit einem Glühen verbundene plötzliche Temperaturerhöhung bei 540° C gefunden. L. Wöhler hat dieses 1912 durch Teilchenvergröberung gedeutet. Der Unterschied wird wohl darin liegen, daß bei Berzelius die Erhitzung sehr viel schneller vorgenommen wurde. Ref.]
R. E. Lg.

Kohlschütter, H. W., und L. Sprenger-Bern, **Über die Entwicklung der Topochemie.** Zur Erinnerung an V. Kohlschütter. (Angew. Chem. **52**, 197, 1939.)

Übersicht über die grundlegenden Arbeiten von V. Kohlschütter †. Es wird die Bedeutung der Form und Struktur chemisch identischer Stoffe besprochen, die auf verhiedenen Wegen zustande kommen. Die Bedingungen, unter welchen verschiedene Strukturen entstehen, sind in den topochemischen Reaktionsbedingungen zu finden. Unter den Grundzügen der Formentstehung werden 3 aufgezählt: der topochemische Reaktionsverlauf, die zeitliche Regelung der Stoffbildung und die Aufteilung reaktionsfähiger Stoffsysteme in kleine Reaktionsräume. Bei Untersuchungen der letzteren Art kam man zu den sogenannten somatoiden Körpern, die sich ähnlich verhalten wie lebende Organe; die äußere Begrenzung wird bedingt durch Konkurrenz der Kristallisations- und der Oberflächenkräfte, der innere Aufbau durch parallel oder verknüpft verlaufende chemische Reaktionen. Auch die technische Auswertung der Topochemie wurde berücksichtigt. Große Möglichkeiten der Anwendung bestehen auf dem Gebiete der mikrochemischen Analyse.
Pr.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

McBain, J. W., und Cl. Alvarez-Tostado. **Sedimentationsgleichgewicht der Saccharose in der einfachsten, durch Luft angetriebenen Kreiselultrazentrifuge.** (J. Amer. chem. Soc. **59**, 24, 89, 1937.)

McBain, der bei Svedberg die Leistungen der großen Ultrazentrifuge erlebt hat, bringt in seine sehr kleine Ultrazentrifuge eine Seifengallerte als Gerüstsubstanz, in welcher die Saccharose verteilt ist. Nach dem Zentrifugieren werden Scheiben geschnitten und darin der Gehalt an Saccharose bestimmt. Das Molekulargewicht liegt zwischen 325 und 387. R. E. Lg.

Foote, H. W., **Die Standardisierung von Thiosulfat mittels Kupfer und Kuprisulfat.** (J. Amer. chem. Soc. **60**, 1349, 1938.)

Bei dem nachfolgenden jodometrischen Verfahren wird das von Foote und J. E. Vance 1935 benutzt, das vom Kuprojodid adsorbierte Jod durch Zusatz eines Rhodansalzes frei und dem Thiosulfat zugänglich zu machen. Der Niederschlag ist so beim Umschlagpunkt weiß. R. E. Lg.

Correns, C. W., und W. v. Engelhardt, **Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates.** (Chem. d. Erde **12**, 1, 1938.)

Die früheren Versuche, die Verwitterung im Laboratorium nachzuahmen, gingen von viel zu scharfen Mitteln aus. Der Regen schafft immer neues Lösungsmittel. Dieser Umstand und ein leichter p_H-Wechsel, wie er in der Natur vorkommt, wurde bei den neuen, jahrelang dauernden Versuchen benutzt. Das, was sich löste, muß in Form von Ionen oder äußerst kleinen Komplexen vorhanden sein. Denn es ging durch den Thiessen'schen Ultrafilter und durch den Cellon-Dialysierschlauch.

Da SiO_2, Al_2O_3 und K_2O sich verschieden rasch lösen, hinterbleibt auf den Teilchen eine (etwa 0,05 μ dicke) Hüllschicht. Sie verlangsamt die Auflösung

des Kerns, da dessen Bestandteile jetzt erst durch die Hüllschicht diffundieren müssen. Aber die Hülle löst sich allmählich auch.

Danach bilden die Komponenten Al_2SO_3 und SiO_2 weder ein Restgitter noch kolloide Lösungen. Wenigstens zuerst sind sie echt gelöst. Die silikatischen Verwitterungsneubildungen können nicht durch gegenseitige Ausflockung von Kolloiden entstehen. Bei der Lateritbildung scheint es überhaupt nicht zu solchen Neubildungen zu kommen. R. E. Lg.

Correns, C. W., **Die Tone.** (Geol. Rundsch. **29**, 201, 1938.)

Correns erkennt es, daß es immer noch notwendig ist, die Mineralogen und Geologen darauf hinzuweisen, daß Kolloid und Kristalloid kein Gegensatz zu sein braucht. Die amorphe Substanz spielt nach seinen Untersuchungen keine große Rolle in den Tonen. Der Basenaustausch ist auch ohne Gelstruktur möglich. Da uns aber ein sicheres Mittel fehlt, amorphe Substanz in den Tonen nachzuweisen, darf anderseits ihr völliges Fehlen nicht behauptet werden.

Den Chemikern muß Correns sagen, daß sie mit ihren Vorstellungen von einer „Ton-Formel" auf ganz falschem Wege sind. Dadurch ist das bei der Verwitterung, Sedimentation und durch Neubildungen entstandene Gemisch viel zu wenig einheitlich. — „Bodenzeolithe", mit denen man zuerst bei der Deutung des Basenaustausches gerechnet hatte, sind nicht gefunden worden. Für diesen Austausch kommt besonders der Montmorillonit und seine Verwandten in Betracht. Ist Humus zugegen, so übertrifft dessen Austauschvermögen noch das des vorigen. Das Austauschvermögen beeinflußt nach K. Endell die Plastizität. Die Thixotropie des Montmorillonits hat manche Bodenrutschungen veranlaßt. Beidellit und Montmorillonit können in Teilchen von 0,06 μ zerfallen, während die Teilchen des Kaolinits und Glimmers selten kleiner als 0,1 μ sind. R. E. Lg.

Schulze-Pillot, **Optimale Untersuchung von Strömungen im Innern von Flüssigkeiten, insbesondere mit Hilfe der Kinematographie.** (Chem. Fabrik **11**, 357, 1939.)

Die strömende Flüssigkeit enthält Aluminiumstaub und wird mit besonders kräftigen Scheinwerfern durchleuchtet. R. E. Lg.

Heise, W. G., **Poröse Kohleelektroden.** (Angew. Chem. **52**, 557, 1939.)

Poröse Kohleelektroden mit 19 bis 60 Proz. Porenvolumen, die eine Kontinuierlichkeit bei elektrolytischen Reduktions- und Oxydationsprozessen gestatten. Z. B. wird nach der Laugung von Cu_2S mit Ferrisulfat, das daraus entstandene Ferrosalz an der Anode wieder in Ferrisalz übergeführt, welches durch die Poren in das Innere der Kohleelektrode gelangt und von dort in den Betrieb zurückgeführt wird. R. E. Lg.

Ringbom, A., **Über die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Gasen in Flüssigkeiten.** (Z. anorg. allg. Chem. **238**, 94, 1938.)

Um die störende Konvektion auszuschalten, hat man mit Agargallerte gearbeitet. Ringbom wendet dagegen ein, daß man nicht mit organischen Flüssigkeiten arbeiten könne, ebenso nicht bei höheren Temperaturen. [Eine mit Formaldehyd gegerbte Gelatinegallerte würde ein Arbeiten bei fast 100° C gestatten. Ref.] Ringbom verwendet eine Abänderung der Kapillarmethode von Stefan. R. E. Lg.

Roberts, O, und S. A. Styles, **Vermutliche Beziehungen zwischen dem Vorhandensein von Kolloiden und dem osmotischen Druck der Koniferennadeln.** (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **22**, 119, 1939.)

Wahrscheinlich sind viele Befunde der Kryoskopie nicht stichhaltig. Denn es zeigte sich, daß bei Anwesenheit von schleimigen Stoffen in den Nadeln viel höhere Werte mit dem plasmolytischen Verfahren erhalten wurden. Bei deren Abwesenheit war dagegen Übereinkunft vorhanden. R. E. Lg.

Graue, G., und N. Riehl-Berlin-Dahlem, **Diffusionsverhalten und Porenstruktur des Eisenoxyds.** (Angew. Chem. **52**, 112, 1939.)

Bei der Prüfung verschiedener Eisenoxyde mit Bezug auf ihr katalytisches Verhalten fand sich, daß das γ-Eisenoxyd von „atomaren" Poren durchsetzt ist, die z. B. die Emanation des Radiothors aufzunehmen vermögen, während eine Flüssigkeit wie Xylol nicht einzudringen vermag. Beim Übergang in α-Eisenoxyd wird die Gitterpackung dichter, die „atomaren" Poren sind nicht mehr ohne weiteres zugänglich. Kristallines Eisenoxyd wird durch Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes so weit aufgelockert, daß sich „atomare" Poren bilden, die eine Gasdiffusion ermöglichen. Pr.

Sollner, K.-Ithaca, N. Y.), **Ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung mikroskopischer Glaskügelchen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 48, 1939.)

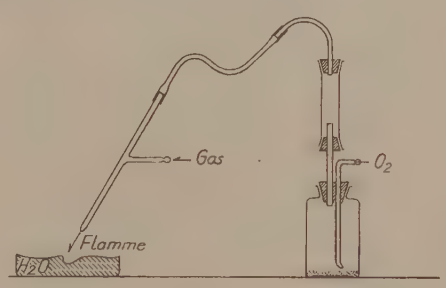


Fig. 1

Das von S. Sklarew (ebenda **6**, 152, 1934) angegebene Verfahren wurde dahin abgeändert, daß der Sauerstoffstrom Glaspulver aufwirbelt und über eine Absitzkammer für gröbere Anteile durch einen kleinen Gasgebläsebrenner aus Quarzglas hindurchführt. Die 5—10 cm lange Flamme streicht gegen Wasser, das sich in einer Schale befindet. Die anfallenden Glasteilchen, deren kleinste eine lebhafte Brown'sche Bewegung zeigen, sind sämtlich vollkommen sphärisch. — Die Glaskügelchen dienen für kolloidchemische Untersuchungen nach dem Verfahren von A. von Buzágh. Pr.

Nees, A. R.-Denver, Colo., **Bestimmung der Farbe und des Trübegehalts von gekörntem Zucker.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 142, 1939.)

Mit dem Lange'schen photoelektrischen Kolorimeter wurden beide Eigenschaften in derselben unfiltrierten Lösung ermittelt; Blau- und Gelbfilter

werden eingeschaltet. Bestimmt man in einer Standardprobe bekannter Farbe und bekannten Trübegehalts die prozentuale relative Absorption für Gelb und für Blau, so kann man leicht in der zu prüfenden Lösung Farbe und Trübegehalt als prozentuale Absorption des blauen Lichtes berechnen. Die Methode ist rasch und gibt gut reproduzierbare Werte. — Ausprobiert wurde die Methode an mehreren Hunderten von Proben, die nur durch Filterpapierfiltration von den gröbsten Feststoffen befreit waren; Farbstoffe und kolloide Teilchen werden durch die Filtration nicht entfernt. Die Farben der filtrierten und unfiltrierten Lösungen stimmen innerhalb der Fehlergrenze von $\pm$ 0,2 Proz. genau überein. Pr.

Roller, P. S., und G. Ervin jr.-College Park, Kagitell, **Die Bestimmung von CO_2. Eine rasche turbidimetrische Methode.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 150, 1939.)

Zum Nachweis von CO_2-Spuren in säurelöslichen Silikaten u. dgl. wird das Material in einem Kolben mit HCl in der Wärme zersetzt. Ein Luftstrom streicht durch die Lösung. Die Absorption findet im Erlenmeyerkolben, der mit Glasfilter-Gasverteiler ausgerüstet und mit $Ba(OH)_2$ gefüllt ist, statt. Nach vollendeter Absorption wird der Gehalt an $BaCO_3$ nach gründlichem Aufwirbeln im Nephelometer bestimmt. Pr.

Russell, W. W., und J. H. A. Harley-Providence, R. I., **Die Verwendung von Quarzwolle in Filtertiegeln.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 168, 1939.)

Quarzwolle ist feiner als Glaswolle (Fadendurchmesser etwa 3 μ) und läßt sich bis 800° erhitzen ohne zu sintern. Sie eignet sich daher vorzüglich in Mengen von etwa 50 mg zum Ausstopfen von Gooch-Tiegeln von 20 ccm Inhalt. Chemisch ist sie viel weniger angreifbar als Wolle aus bestem Geräteglas und erst recht als Asbest. Die Gewichtskonstanz ist ebenfalls besser als bei den anderen genannten Fasern. Gooch-Tiegel mit derartiger Quarzwollepackung haben sich bei der Gewinnung der Niederschläge $PbSO_4$, AgCl und Nickeldimethylglyoxim vorzüglich bewährt. Die Reinigung erfolgt durch geeignete chemische Lösungsmittel. Es wird zugegeben, daß die Auflageschicht aus Quarzwolle im Tiegel nicht fest sitzt, so daß Vorsicht beim Gebrauch geboten ist. Pr.

Brewer, R. E., und J. E. Triff-Pittsburgh, Pa., **Die Messung der plastischen Eigenschaften bituminöser Kohlen. Vergleich der Arbeitsverfahren mit den Plastometern nach Gieseler und Davis und mit dem Dilatometer nach Agde-Damm.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 242, 1939.)

Beschreibung der Abänderung des Gieseler-Plastometers und seiner Arbeitsweise. Die Versuchsergebnisse mit diesem Apparate werden verglichen mit solchen, die mit dem Plastometer nach Davis und dem Dilatometer nach Agde-Damm erhalten wurden. Bei Berücksichtigung der methodischen Unterschiede in der Arbeitsweise ist die Übereinstimmung der Ergebnisse eine gute, sowohl was charakteristische Temperaturpunkte als auch den Grad der Fließbarkeit betrifft. Das abgeänderte Gieseler-Plastometer besitzt den Vorzug, den vor-plastischen und den plastischen Temperaturbereich zu umfassen, den kleinen Grad der Fließbarkeit solcher bituminöser Kohlen zu bestimmen, die nur wenig flüchtige Bestandteile enthalten, und die relative Fließbarkeit verschiedener Kohlen miteinander vergleichen zu lassen. Diese relative Fließbarkeit zeigt ein Maximum bei Kohlen der Gruppe A mit starkem Gehalt an flüchtigen Stoffen. Die Temperatur der beginnenden Erweichung wird mit den Apparaten nach Gieseler und nach Agde-Damm übereinstimmend gefunden. Dies bestätigt die Auffassung, daß die Temperatur der beginnenden Kontraktion nach Agde-Damm den Beginn einer allmählichen Erweichung der Kohleteilchen bedeutet. Der Gieseler-Test beweist, daß eine derartige Erweichung wirklich stattfindet. Die charakteristischen Temperaturpunkte im plastischen Bereich bedeuten bei allen 3 Methoden besondere Stadien der Schmelzbarkeit der Kohle und ihren Übergang in Halbkoks. Innerhalb der durch Methodenunterschiede gezogenen Grenzen besteht in den Versuchsergebnissen nach den 3 Verfahren gute Übereinstimmung. Pr.

Schnurmann, R., **Schaumverhindernde Vorrichtungen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 287, 1939.)

1. Eine kleine Funkenstrecke befindet sich über der Öffnung des Kochkolbens [Induktionsspule von Automobilmotorenzündung, 14 Volt, 4 Funken (Sec.).] 2. Ein schwacher Strom von Gas, Luft oder Dampf streicht horizontal über die Mündung des Kolbens weg. In beiden Fällen wird jegliches Überschäumen vermieden, was durch Kinoaufnahmenserien belegt wird. Pr.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Eckel, E. B., **Gasblasen als Kerne von Oolithen.** (Science [New York] [N. S.] **89**, 37, 1939.)

Im Wasser einer heißen Quelle hatten sich 1 bis 2 mm große CO_2-Blasen mit einer dünnen $CaCO_3$-Haut umgeben. Auf der Oberseite der Blase war die Haut dünner oder fehlte ganz. [Wahrscheinlich hat sich die Blase mit vorgebildetem kolloidem $CaCO_3$ umkleidet. Bei der physikalischen Entwicklung sah ich oft, wie Luftblasen sich spiegelnd versilberten. Ref.] R. E. Lg.

Correns, C. W., und W. Steinborn, **Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft.** Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **101**, 117, 1939.)

Seit den Angaben von Weissenbach (1836) gab es ebenso viele Ablehnungen wie Annahmen eines Drucks von wachsenden Kristallen. [Vgl. Naturwiss. Umschau d. Chem.-Ztg. **1913**, Nr. 154.] Zeitweise hat man an eine Wirkung des an der Kristalloberfläche Adsorbierten gedacht. Jetzt wird sie bei Alaun, Na_2CO_3 und $CaCl_2$ bestätigt und gedeutet durch eine Volumvermehrung. Bei 200 Proz. Übersättigung beträgt der Druck 200 kg/qcm. Er steigt mit der Übersättigung. [Trägt vielleicht die Unvollkommenheit des Gitters in jungem Kristall dazu bei? Diese ist größer bei der Entstehung aus höher übersättigten Lösungen. Beim Altern des Kristalls in geologischen Zeiten wäre dann ein Schrumpfen zu erwarten. Ref.] R. E. Lg.

Miyanisi, M., **Das rätselhafte See-Feuer „Siranui" in Japan.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Tokyo **36**, 198, 1939.)

Im Bericht über einen kolloiden Wärmeindikator ist (Kolloid-Z. **45**, 112, 1938) die Vorgeschichte einer

Schichtungsbildung in sich erwärmenden Flüssigkeiten beschrieben, deren Beachtung für Miyanisi nützlich gewesen wäre. Diese Schichten bilden sich am besten aus, wenn ein Konzentrationsgefälle in der Flüssigkeit vorhanden ist, weil dann eine durchgreifende Erwärmung verhindert wird.

An einer japanischen Küste bilden sich zu gewissen Zeiten nach starker Erwärmung des dunklen Bodens und des trüben Wassers durch die Sonne bei überstreichendem kühlem Wind sowohl in der Wasseroberfläche als auch in der unmittelbar darüber lagernden Atmosphäre Schichten von verschiedener Temperatur aus. Dadurch kommt eine optische Erscheinung [Fata morgana] zustande, welche 15 km entfernte Fischer-Lampen sichtbar macht. R. E. Lg.

Koczy, F., **Heliumbestimmungen an Steinsalz und Sylvin.** (Anz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. **1939**, 25, 1939.)

Der He-Gehalt ist bei den blauen und weißen Steinsalzkristallen der gleiche. Verfärbung zeigt sich nur an verdrückten Kristallen und solchen mit Einschlüssen. R. E. Lg.

Bernauer, F., **Rezente Erzbildung auf der Insel Vulcano. II.** (Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Beil.-Bd. Abt. A **75**, 54, 1939.)

Bei der Oxydation des Pyrits bildet sich die stark verwitternd wirkende H_2SO_4, was zu fast reinem Opal führt. R. E. Lg.

Bauer, A., **Untersuchungen zur Kenntnis der spezifisch leichten Zirkone.** (Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Beil.-Bd., Abt. A **75**, 159, 1939.)

Porösität durch unvollständiges Gitter ist die Ursache. Rekristallisation durch Erhitzen auf 1450° C bringt sie auf das gewöhnliche Gewicht. R. E. Lg.

Hegemann, F., **Erzmikroskopische und geochemische Untersuchungen zur Bildungsweise der Kieserzlagerstätte Oeblarn (Steiermark).** (Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **23**, 124, 1939.)

Aus dem Gehalt an Ni und Co wird geschlossen, daß der Pyrit aus einen sedimentären Sulfid-Gel entstanden sei. R. E. Lg.

Cayeux, L., **Dolomite und Feuerstein der suessonischen Phosphatformation von Hodna (Constantine).** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 1541, 1939.)

Die Feuerstein-Einschlüsse im Kalk sind älter als die Dolomite. Letztere haben Feuerstein teilweise verdrängt. Beide entstanden im Meer. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Palva, P.-Helsinki, **Die Wasserpermeabilität der Zellen von Tolypellopsis stelligera.** (Protoplasma **32**, 265, 1939.)

Unter Messung der Wasserabgabe der Zelle durch Verfolgung der zeitlichen Zunahme ihres spezifischen Gewichts (Schwebeverfahren) und Bestimmung der Differenz aus der bekannten Saugkraft der Außenlösung und der empirisch (aus dem spez. Gew. der Zelle in Lösungen abgestuften osmotischen Wertes nach Eintritt des Gleichgewichts) ermittelten Saugkraft der Zelle wird deren Permeationskonstante (ohne Plasmolyse!) nach einer aufgestellten Formel gefunden (an Internodialzellen des Objekts bei 20° $\sim 1{,}08\,\mu \cdot at^{-1} \cdot min^{-1}$). Damit ist zu den bisherigen drei Objekten (s. Huber und Höfler: Kolloid-Z. **54**, 237; Resühr: **76**, 117; Levitt und Mitarbeiter: **78**, 239) eine neue absolute Bestimmung festgelegt worden. —r.

Small, J.-Belfast, und K. M. Maxwell, **p_H-Erscheinungen in Beziehung zur Stomata-Öffnung I.** (Protoplasma **32**, 272, 1939.)

Die meisten Werte für optimale Öffnung der Spaltöffnungen liegen bei den hauptsächlich untersuchten 11 Pflanzenarten teils zwischen 5,6 und 6,6, teils weiter im sauren Gebiet; die Öffnungsweite hängt außer von der C_H auch — wenn auch nicht in allen Fällen gleich deutlich — von der Art des Puffers ab. Beim Schließen werden aber auch Einflüsse der Belichtung, der Amylasetätigkeit in den Schließzellen und der Quellung der Biokolloide des Zellsaftraumes berücksichtigt. —r.

White, Th.-Aberystwyth, **Die Toxizität von Kupfernitratlösungen bei Polycelis nigra.** (Protoplasma **32**, 289, 1939.)

Untersuchungen über die Beziehung zwischen Toxizität und Konzentration des Cu-Salzes führen zusammen mit Befunden der toxischen Konzentration an Tieren zu der Auffassung, daß die Schädigung vorzugsweise auf der Cu-Adsorption an die Protoplasmakolloide, daneben aber auch auf osmotischen Wirkungen beruht; die Überschneidung beider Faktoren führt zu je einem Schädigungsbereich ober- und unterhalb jenes Punktes, bei dem die toxischen Lösungen mit den Gewebe- und Tierflüssigkeiten isotonisch sind. —r.

Bancher, E.-Wien, **Zellphysiologische Untersuchungen über den Abblühvorgang bei Iris und Gladiolus.** (Österr. Bot. Z. **87**, 221, 1938.)

In Blütenzellen zahlreicher Iris-Arten sinkt mit dem Ableben durch „Zerfließen" der osmotische Druck stetig ab, wächst aber die Harnstoffpermeabilität; nach Zerstörung der widerstandsfähigeren Tonoplasten infiltriert der anthozyanhaltige Zellsaft die Blütenblätter. In Zellen „nicht zerfließender" Blütenblätter anderer Arten fließen an Lichtbrechungsvermögen zunehmende Inhaltskörper (Phytosterine?) zu Kugeln zusammen. Bei Gladiolus-Zellen sinkt der osmotische Druck langsamer; häufig ist hier Vakuolenkontraktion, Quellung des Zytoplasmas, Bildung mit Neutralrot ungefärbt bleibender Vakuolen und Ablagerung des Anthozyans. —r.

Kausche, G. A., **Über die Bildung von hexagonalen Viruskristallen aus Suspensionen des Tabakmosaikvirus in vitro.** (Naturwiss. **27**, 77, 1939.)

H. Purdy-Beale hatte (1936, 1937) beobachtet, daß bei Säurezusatz ein Zerfall der hexagonalen Viruskristalle in Nadeln eintreten kann. Obgleich ihr das Umgekehrte in vitro nicht glückte, glaubte sie, daß in vivo die großen hexagonalen Kristalle nur aus einer übersättigten Lösung entstehen könnten. Dazu bringt jetzt Kausche experimentelle Stützen. Preßsaft TM-kranker Pflanzen wurde mit Tierkohle geklärt. Dazu wurde das stark virushaltige Zentrifugensediment der Ammonsulfatfällung gegeben. Aus den sich zusammenlagernden Nadeln rekristallisierten große hexagonale Kristalle. Kausche glaubt an einen lückenlosen Zusammenhang auch mit den kleinsten Virusfasern, die eben noch mit dem Elektronenmikroskop erfaßt werden. R. E. Lg.

Druckrey, H., H. Herken und N. Brock, **Über die Bedeutung des Kaliums für lebende Gewebe.** (Naturwiss. **27**, 418, 1939.)

Azetylcholin führt in Gewebsschnitten durch die Speicheldrüse zu einer Stoffwechselsteigerung und vorübergehender Bildung fixer Säuren. Bei Abwesenheit von K bleibt diese Erregung aus. Das in Gewebe vorhandene K tritt hierbei aus. Diese K-Verschiebung ist die Folge der Azetylcholinwirkung und nicht die Ursache der Erregung. — Auch unspezifische „Schädigungen" haben diese Wirkungen — K ist für die Wiedererholung des Gewebes nach Erregung oder Schädigung notwendig.

Der K-Verlust des Gewebes ist gekoppelt mit der Bildung freier Säuren. K wirkt wahrscheinlich durch Neutralisation der so entstehenden Säuren. Ohne Erregung oder Schädigung bilden sich außer der leicht diffundierenden H_2CO_3 keine Säuren, deshalb ist hier K unnötig.

K läßt sich bei diesen Versuchen weitgehend durch Rb ersetzen. Daraus ergibt sich, daß für die Permeation nicht die Lipoidlöslichkeit des K maßgebend ist. Und diese Wirksamkeit des K hängt nicht mit seiner Radioaktivität zusammen. Bedeutsam ist aber das Atomvolumen und das Vorhandensein von Poren in den Zellgrenzschichten. [Die Zelle enthielt ursprünglich wohl nicht diffusibles K-Proteinat, das bei der intrazellulären Azidose diffusibles K lieferte. Ref.] R. E. Lg.

Hamperl, H., und M. Henschke, **Über den Primärvorgang bei der Erythemerzeugung durch ultraviolette Strahlung.** (Naturwiss. **27**, 486, 1939.)

Das Versagen der Feulgen'schen Nuklealreaktion zeigt an, daß die Nukleinsäure der Zellkerne photochemisch zerstört worden ist. R. E. Lg.

Behrens, M., **Über die Verteilung der Lipase und Arginase zwischen Zellkern und Protoplasma der Leber.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **258**, 27, 1939.)

Die untersuchte Leber darf nicht glykogenreich sein, weil sonst das spezifische Gewicht des Protoplasmas dem der Kerne zu ähnlich wird.

Der Kern ist lipasefrei. Die Arginase verteilt sich gleichmäßig auf Kern und Protoplasma. Letzteres gilt aber nicht für Zellen anderer Organe. R. E. Lg.

Lucas, C. C., und M. E. Dolan, **Weitere Untersuchungen über die Löslichkeit von Quarz und Silikaten.** (Canad. med. Assoc. J. **40**, 126, 1939.)

Chemische Untersuchungen zur Silikosefrage. Die außerordentlichen Schwierigkeiten dieser Bestimmungen werden in den Vordergrund gestellt. Bei den früheren Untersuchungen ist zu wenig darauf geachtet worden, daß Entstehung von kolloid verteilter SiO_2 viel zu hohe Werte gab. Vielleicht polymerisiert ein Teil der zuerst echt gelöst gewesenen SiO_2. Durch Ultrafiltration oder sehr starkes Zentrifugieren (20000 rpm) muß das Kolloidgelöste entfernt werden. Außerdem ist Quarz mit angeblich 100 Proz. SiO_2 nicht rein. Je mehr Quarz vorhanden ist, um so mehr Unreinigkeiten bringt man mit in Lösung. Diese können SiO_2 vortäuschen oder die Löslichkeit des Quarzes erhöhen. Silikate lösen sich in Wasser oder Körperflüssigkeiten nicht als solche, sondern werden zersetzt. Es ist Aufgabe des Pathologen, festzustellen, ob das Gelöste oder ob das (vielleicht chemisch umgewandelte) Feste die Silikose veranlaßt. R. E. Lg.

Sommermeyer, K., und M. Dehlinger, **Beiträge zur Diskussion eines Gen-Modells.** (Physik. Z. **40**, 67, 1939.)

Erfahrungen aus der Metallphysik werden herangezogen, um die Fähigkeit des Gens, zu wachsen und sich zu spalten, zu deuten. Das Wachstum kann wohl nur so vor sich gehen, daß die aufzunehmenden Stoffe sich an der Oberfläche schichtweise anlagern. Da das Gen seinen eigenen Zuwachs katalysiert, werden alle Schichten, wenn auch nicht eine gleiche, so doch ähnliche Struktur erhalten. Es sind also in den Genen periodisch oder wenigstens quasiperiodisch sich wiederholende Strukturen anzunehmen. Da zwei gleiche Teile bei der Spaltung auftreten, müssen Spiegelebenen im Gen bestehen.

Die Zustände des Gens vor und nach einer Mutation sind „am besten zwei verschiedenen allotropen Zuständen eines Kristalls zu vergleichen und die Mutation selbst einer allotropen Umwandlung. Sie wird zwar durch einen Quantensprung eingeleitet, erstreckt sich aber dann gleichmäßig auf sehr viele Atome." Bei gewissen Metallen ist der Mechanismus einer allotropen Umwandlung wie bei einer Kettenreaktion dadurch bestimmt, daß die Aktivierungsenergie (Schwellenenergie), die ein erstes Atom an seinem neuen Platz bringt, relativ groß ist. Bei den folgenden Atomen ist sie dann viel kleiner.

Röntgenionisation wird im Gegensatz zur Lichtanregung mehrere Elektronensprünge anregen, so daß die Kettenreaktion gleichzeitig von verschiedenen Stellen des Gens ausgeht. Diese gleichzeitige Erschütterung an verschiedenen Stellen bringt eine höhere Mutationswahrscheinlichkeit. R. E. Lg.

Abderhalden, E., **Die Feinstruktur von Eiweißstoffen des Organismus als Ausdruck seiner ererbten Gesamtkörperstruktur.** (Scientia **33**, 249, 1939.)

Die Abderhalden-Reaktion kann bei Bastarden den Einfluß der Eltern feststellen und unterscheidet die Rassen bei Tieren der gleichen Art. Daraus läßt sich schließen, daß jedes Individuum im Blut und den Körperzellen Eiweißstoffe besitzt, die durch Vererbung festgelegte Feinstruktur besitzen. Das bestimmt den Phänotypus des Individuums. Ändert sich dieser während der Entwicklung, so ist eine Änderung der Proteinstruktur anzunehmen. Diese veranlaßt auch die Mutation. Karzinom wird eine Mutation sein. Durch Alterung sowie durch Röntgen- und Ultravioletts trahlen veränderte Proteine lassen sich ebenfalls durch die Abderhalden-Reaktion unterscheiden. R. E. Lg.

Kinosita, H., **Elektrodialytische „Waschung" von Paramaecium.** (Proc. Imp. Acad. Tokyo **15**, 90, 1939.)

Perts hatte schon 1908 angegeben, daß Paramaecium ungewöhnlich lang einer Behandlung mit destilliertem Wasser widersteht. Schließlich gehe es aber doch zugrunde.

Letzteres ist nicht der Fall, selbst bei Mitwirkung von Elektrodialyse, wenn man eine Schädigung durch oligodynamisch wirkende Verunreinigungen ausschaltet. R. E. Lg.

Pillemer, L., E. E. Ecker und J. R. Wells, **Die Spezifität der Keratine.** (J. exper. Med. **69**, 191, 1939.)

Ein chemischer Unterschied des aus Wolle, Hühnerfedern und menschlichem Haar hergestellten Keratins und Metakeratins ließ sich nicht feststellen. Die trotzdem vorhandenen serologischen Unterschiede

werden zurückgeführt auf verschiedenen Redox-Zustand der Sulfhydroxylgruppen. (K. Landsteiner hatte 1934 das verschiedene serologische Verhalten der verschiedenen Hämoglobine zurückgeführt auf die Verteilung der Aminogruppen auf die Oberfläche dieses Proteinmoleküls.) R. E. Lg.

Di Biasi, **Pathologie der Staublungen.** (Klin. Wschr. **1939**, Nr. 14.)

Die sich lösende SiO_2 reizt die Lunge zur Proliferation. Dann folgen aufeinander: Verschwielung der Hiluslymphknoten, perivaskuläre silikotische Granulome in den aufsteigenden Lymphgefäßen. Die dann entstehenden hyalinisierten Schwielen schrumpfen und erzeugen Lungenschrumpfungen. [Die oft beobachteten Verkalkungen sind wohl eine Folge der zellfreien Bindegewebsanreicherungen. Ref.] R. E. Lg.

Haurowitz, F., und G. Appel, **Chemische Analyse der Komplementbindung.** (Z. Immunitätsforschg **95**, 200, 1939.)

Bei der Präzipitinreaktion bewirkt das Komplement keine Massevermehrung. Es wird deshalb angenommen, daß nicht das ganze hochmolekulare Komplement in das Präzipitat überging, sondern nur eine kleine aktive Gruppe desselben. R. E. Lg.

Shida, K., **Studien über die Veränderungen der Eiweißkörper und des kolloid-osmotischen Drucks des zu- und abströmenden Blutes der Niere. II, III.** (Tohoku J. exp. Med. **35**, 394 und 411, 1939.)

Stützen für die Ansicht von Häbler (1934), daß (ebenso wie die Leber auch) die Niere als Osmoseregulator wirke. Die durch Infusion von Salzlösungen, Aderlaß oder Bluttransfusion herbeigeführten Blutmengenschwankungen veranlassen die Niere zu einer Regulierung des Gehaltes an Bluteiweiß und dessen k. o. D.

Auch die durch Theocin, Salyrgan oder hypertonische Glykoselösung herbeigeführten k. o. D. des Blutes sucht die Niere wieder zur Norm zu bringen. Z. B. liefert die Niere nach dem Einstrom von Gewebewasser in das Blut, welches der Injektion der hypertonischen Zuckerlösung gefolgt war, vorzugsweise die osmotisch aktiveren kleineren Eiweißmoleküle an das Blut ab. R. E. Lg.

Noda, Y., und T. Kunakake, **Über die Beziehung zwischen der blutgerinnungsfördernden Wirkung der Gallussäure und ihrer chemischen Konstitution.** (Tohoku J. exp. Med. **35**, 545, 1939.)

Stomachale und intravenöse Gaben von gallussaurem Na fördert beim Kaninchen etwas die Blutgerinnung. Wahrscheinlich ist das der Karboxylgruppe zuzuschreiben. R. E. Lg.

Donnan, F. G., **Zur Frage der Eigengesetzlichkeit der theoretischen Biologie.** (Angew. Chem. **51**, 469, 1939.)

Im Anschluß an den Holismus: Die Lebewesen sind als individuelle Ganzheiten aufzufassen, ebenso wie die Moleküle und Atome. [In dieses System schaltet sich auch der Satz von Wo. Ostwald: Disperses Teilchen und Dispersionsmittel ist im Sol eine Einheit. Kolloid-Z. **88**, 4.] R. E. Lg.

Fardon, J. C., J. Carroll und V. Ruddy, **Die Stimulierung der Hefe-Respiration durch Strahlungen. I, II.** (Stud. Inst. Divi Thomae **1**, 17 und 41, 1937.)

Die durch UV- oder Röntgenbestrahlung der Hefezellen herbeigeführte Respirationssteigerung kann auch auf unbestrahlte Hefe übertragen werden. Dieser stimulierende Faktor kann durch Zentrifugieren oder Filtration mit der Seitz-Apparatur von den Zellen getrennt werden. Er ist auffallend haltbar. R. E. Lg.

Norris, R. J., und M. J. Hart, **Biologische Versuche über die dialysierten Anteile von Bios.** (Stud. Inst. Divi Thomae **1**, 65, 1937.)

Bestätigung der Angabe von R. Williams (1931), daß auch der für Wachstum und Fermentation der Hefe maßgebende Faktor dialysierbar ist. R. E. Lg.

Loofbourow, J. R., C. M. Dwyer und M. V. Morgan, **Interzellulare Wundhormone aus ultraviolett bestrahlten Zellen.** (Stud. Inst. Divi Thomae **2**, 137, 1938.)

Damit diese aus den geschädigten Hefezellen in die intermizellare Flüssigkeit gelangen können, brauchen die Zellen nicht zerstört zu sein. (Vgl. auch **1**, 163, 1937.)

[Man könnte auch daran denken, daß es Bausteine des Zellwachstums sind, die austreten konnten, weil die Bestrahlung die Durchlässigkeit der Zellwand erhöhte. Ref.] R. E. Lg.

Loring, H. S., **Eigenschaften des latenten Mosaik-Virus-Proteins.** (J. biol. Chemistry **126**, 455, 1938.)

F. C. Bawden (1938) hatte angenommen, daß bei der Konzentrierung dieses Virus durch Ammoniumsulfat und Pankreatin eine irreversible Teilchenvergrößerung einträte und daß hierauf der Aktivitätsrückgang zurückzuführen sei. Loring nimmt dagegen eine leichte chemische Änderung ohne Veränderung der Teilchengröße an. Bei Ultrazentrifugierung bleibt die chemische Zusammensetzung und Aktivität erhalten. R. E. Lg.

Speri Sperti, G., J. R. Loofbourow und C. M. Droyer, **Proliferationsbefördernde Stoffe aus Zellen, die durch ultraviolette Strahlung geschädigt sind.** (Nature [London] **139**, 643, 1937.)

Nährstoffe enthaltende Blöckchen von Agargallerte werden auf der Unterseite mit Hefezellen beimpft. Auf die Oberseite kommen in einem Fall gewöhnliche Hefezellen, im andern Fall solche, welche durch UV-Bestrahlungen vorher geschädigt worden waren. Von letzteren aus diffundieren Nekrohormone, welche das Kulturwachstum auf der Unterseite stark befördern. R. E. Lg.

Moxon, A. L., **Alkalikrankheit und Selenvergiftung.** (South Dakota State Coll. Agric. Bull. **311**, 1, 1937.)

Das Schrifttum über Selenvergiftung (früher fälschlich „Alkalikrankheit") ist sehr groß geworden, seitdem man weiß, daß der Boden großer Teile von USA. selenhaltig ist. Durch Aufnahme in die Pflanzen erkranken Tiere und Menschen.

Diese Gegenden waren im Mesozoikum von einem flachen See bedeckt. Das Se entstammte wahrscheinlich vulkanischen Ausbrüchen. Nach H. G. Byers (1936) wurde es von Fe $(OH)_3$ adsorbiert.

Das Se ist im Boden in verschiedenen organischen und anorganischen Verbindungen vorhanden. Einige Pflanzen vermögen auch das unlösliche Se in assimilierbare Form zu bringen. Wachsen normalerweise Se-arme Pflanzen in deren Nähe, so werden sie auch Se-reich.

Die Laboratoriumsversuche von A. M. Hurd-Karrer (1935), durch Düngung mit Schwefel die

Aufnahme des Se durch die Pflanzen zu vermindern, haben sich nicht in die Praxis übertragen lassen. [Würde Adsorption an $Fe(OH)_3$ wirksamer sein? Ref.] R. E. Lg.

Gremels, H., **Über den Einfluß von Harnstoff auf die Nierenfunktion.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Therap. **190**, 207, 1939.)

Die Diurese durch Harnstoff ist dadurch bedingt, daß die Rückresorption von Wasser in den Harnkanälchen vermindert wird. R. E. Lg.

Hein, F., **Änderung der Azetylcholinwirkung durch Adsorption an Eiweißkörper.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **192**, 276, 1939.)

In reiner Ringer-Lösung setzt die Wirkung auf das isolierte Froschherz rasch ein und klingt ab. Die Wirkung ist verspätet, aber sehr verlängert, wenn man Eiweißkörper zugegeben hatte. Denn Azetylcholin ist ein Potentialstoff, der nur so lange wirksam ist, wie ein Konzentrationsunterschied innerhalb und außerhalb der Zellen vorhanden ist. (W. Straub.) Die Verminderung der Beweglichkeit durch Adsorption an die Eiweißkörper verlängert diesen Konzentrationsunterschied. R. E. Lg.

Pirson, A., **Über die Wirkung von Alkalisieren auf Wachstum und Stoffwechsel von Chlorella.** (Planta **29**, 231, 1939.)

Die zur Photosynthese notwendige Wirkung des K kann nicht nur durch Rb, sondern auch durch das nichtradioaktive Cs ersetzt werden. Die Vermutung von O. Rahn (1936), daß hier β-Strahlen mitwirkten, kann also nicht zutreffen ... Auch die Annahme von K. Arens (1937) wird verworfen, wonach K eine Eukolloidität des Plasmas schaffe. K, Rb und Cs gehören aber in der Ionenbeweglichkeit zusammen (64,7, 67,6 und 68,2) im Gegensatz zu Li und Na (33,4 und 43,6). Das mag auch für andere physiologische Antagonismen dieser beiden Gruppen Bedeutung haben. R. E. Lg.

Schmidt-Nielsen, S. und J. Stene, **Eine Fehlerquelle bei Verwendung von Natriumsulfat als Trocknungsmittel bei der Fettextraktion.** (Kong. Norsk. Vidensk. Selsk. **11**, 137, 1938.)

Das viel angewandte Verfahren führt zur Bildung freier Fettsäuren, am stärksten bei der Verarbeitung von Pankreas. Statt dessen wird hier und auch bei Vitaminbestimmungen das Gewebe erst in heißem Wasser koaguliert, dann mit Äther extrahiert. R. E. Lg.

Ries, E., **Die Bedeutung spezifischer Mitosegifte für allgemeinere biologische Probleme.** (Naturwiss. **27**, 505, 1939.)

Das optische Verhalten, das gegenüber Elektrolyten, die Änderung der Brown'schen Bewegung von Plasmaeinschlüssen sowie die Zentrifugierung zeigen, daß die Mitose eine regelmäßige Folge von kolloiden Zustandsänderungen im Hyaloplasma mit sich bringt. „Aber wie weit damit wirklichen Faktoren oder aber nur Begleiterscheinungen der Zellteilung näherzukommen ist, bleibt noch gänzlich unklar."

Ries berichtet in der umfangreichen Arbeit über die von A. P. Dustin seit einem Jahrzehnt bearbeiteten karyoklastischen Gifte, namentlich das Colchicin. Letzteres wirkt in der Hauptsache auf die Chromatinstrukturen. Es fördert die Ausbildung der Chromosomen. Manchmal bringt es die freiliegenden Chromosomen zur Verschmelzung. Der Ablauf der Mitose kommt in andere Bahnen.

Dustin glaubt auf Grund von Thymus-Versuchen, daß der karioklastische Schock in Beziehung steht zu einer Störung des Säure-Basen-Gleichgewichtes. „Vielleicht sind Thymus und lymphatische Gewebe die Zentren für die Nukleinsynthese." [Der gleiche Satz und ein Deutungsversuch der p_H-Änderung findet sich in meinem Beitrag zu H. Klose und H. Vogt „Klinik und Biologie der Thymusdrüse" (Tübingen 1910), S. 143. Ref.]

Da die Karzinomzelle (starkes Teilungsvermögen) stark auf Strahlen anspricht, vermutet Ries eine ähnliche Empfindlichkeit gegen karyoklastische Stoffe. Aber auf eine Therapie mit solchen setzt er keine große Hoffnungen. R. E. Lg.

Ranzi, S., und E. Tamini, **Die Wirkung von NaSCN auf die Entwicklung von Froschembryonen.** (Naturwiss. **27**, 566, 1939.)

Diejenigen Teile, in welchen jeweils der Kohlehydratstoffwechsel vorherrscht, werden in ihrer Entwicklung nicht gehemmt, wohl aber die mit überwiegendem Proteinstoffwechsel. [Das steht gewiß damit in Zusammenhang, daß die Rhodanide auf jener Seite der Hofmeister-Reihe stehen, wo die Quellungswirkung auf Proteine stark ist. Ref.] R. E. Lg.

Neurath, H., und A. M. Saum, **Denaturierung von Serumalbumin.** (J. biol. Chemistry **128**, 347, 1939.)

Die Diffusionskonstante nimmt bei Denaturierung durch Harnstoff und Hitze ab. Es wird vermutet, daß das Molekulargewicht (67100) gleichbleibt, aber die Gestalt sich ändert. Bei höherem Harnstoffgehalt werde sie länglich. Bei vollkommener Denaturierung bestehe das Molekül aus zwei gestreckten Polypeptidketten. Sie scheinen durch Disulfidbindungen zusammengehalten zu werden. — Durch Harnstoff nimmt die relative Viskosität zu. R. E. Lg.

Neugebauer, Th., **Über eine physikalische Theorie der Selbstproduktion der Viren.** (Physik. Z. **40**, 406, 1939.)

Die kugelige Gestalt der größeren Viren wird in Zusammenhang gebracht mit der „Cyclolbindung" der Proteine im Sinne von D. Wrinch (1936). Die Öffnung der Cycloidbindungen schafft flächenartig ausgebreitete Moleküle. Dadurch entstehen einfache Polypeptidketten. Die Rückverwandlung in die mehr kugelige Form erfordert nur wenig Energie. Es wird angenommen, daß die Moleküle während der Vermehrung der Viren im flächenhaften Zustand sind. Das spezifische Molekül des Wirtsorganismus ist chemisch ähnlich gebaut. Treffen diese mit ebenfalls flächenartigen Molekülen des Virus zusammen, so erfolgt leicht Aneinanderlagerung durch van der Waals'sche Kräfte. [Diese hatte P. Jordan, Physik. Z. **39**, 711, 1938 als zu schwach erachtet.] Anteile der Wirtmoleküle, die nicht vollkommen passen, können umgeformt werden. Die Energie dazu liefert die bei der van der Waals'schen Anziehung frei werdende Energie.

Es wird verständlich, weshalb Virus-Neubildung hauptsächlich in Kulturen stattfindet, die in lebhafter Teilung und Wachstum begriffen sind, da die Moleküle hier oft ihre Gestalt ändern.

Auch ohne Infektion können Viruserkrankungen entstehen, wenn Wirt-Moleküle sich in geeigneter Art zusammen lagern.

Die van der Waals'schen Kräfte der zusammengerollten Moleküle reichen nicht aus, um Änderungen in anderen Molekülen herbeizuführen.

[Die Vorstellung von den Knäueln und ihren Streckungen bei Wrinch hat ihr Gegenstück in der Vorstellung von R. B. Sosman — vgl. Liesegang „Kolloidchem. Technologie 2. Aufl. S. 703 — von den polymerisierten SiO_2-Molekülen: Im Quarzkristall sind diese Ketten gestreckt, im Quarzglas zu Knäueln zusammengerollt. Ref.] R. E. Lg.

Törnävä, S. R.-Helsinki, **Ausdehnungsvermögen nackter Pflanzenprotoplasten.** (Protoplasma **32**, 329, 1939.)

Aus den Ergebnissen mit Protoplasten des Fruchtsaftes von Lycopersicum und Prunus domestica und mit solchen nach Isolierung aus Wurzelepidermzellen des Rettichs, bei denen übereinstimmend bei etwa 200 Proz. Oberflächenzunahme durch osmotische Schwellung die Tropfen platzen, werden Folgerungen über die Beschaffenheit der „Plasmamembran" gezogen. Unter den von J. F. Danielli (J. cell. a. comp. Physiol. **7**, 393, 1936) diskutierten Typen kommen nur 2 als möglich in Betracht, die entweder 2 oder 4 Lagen von Lipoidmolekülen zeigen; die „Plasmamembran" soll aus einer bestimmten Substanzmenge bestehen, die bei osmotischen Versuchen nicht vermehrt oder vermindert wird. r.

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Die Differenzierungserscheinung der Einzelzelle, studiert an Algen und Haaren im Lichte der Mizellehre.** (Protoplasma **32**, 342, 1939.)

Aus den nach verschiedener Präparation möglichen Befunden wird gefolgert, daß die Objekte bei ihrer Entwicklung dem C. Steinbrinck'schen Micelldehnungssatze folgen, nach dem quer zur Richtung der Micellierung (d. i. dem Streichen des längeren Micelldurchmessers oder der Länge der Zellulosemoleküle) der Widerstand gegen Dehnung und Pressung sinkt und die Zugfestigkeit wächst (und umgekehrt). Bei der Entwicklung der Zellulose über Amyloid und Kollosen resultieren aus der Verdichtung und Verlängerung der Fadenmolekeln die Zuspitzung von Haaren und Bastfasern beim Übergang von der Quermicellierung der primären zur längsgerichteten der sekundären Lamelle, die Vermeidung von Knickungen und Verbiegungen beim Wachsen der Wurzelhaare, beim Bilden des Hohlraumes bei extremer Verdickung der Haar- und Bastfaserspitze und beim Abrunden der Zellecken unter Bildung der Interzellularen. Während der Intussuszeption bleibt die anfängliche Micellierung erhalten, später lagert sich das Micell ziemlich genau mit der Längsachse in die Längsausdehnung des zu besetzenden Raumes, so daß eine Streckung quer zur Micellierung (Ring- oder Röhrenstruktur) erfolgt (Berücksichtigung von Ausnahmen). Die aus der Entstehung folgende Struktur kann als Turgeszenzmechanismus, nach Absterben als Micellarkohäsionsmechanismus wirksam werden. r.

Runnström, J.-Stockholm, **Über den Einfluß von Kupfer auf die Entwicklungserregung des Eies von Arbacia.** (Protoplasma **32**, 366, 1939.)

Die von Fr. Lillie beobachtete Empfindlichkeit des Eies gegen sehr geringe C_{Cu} (Befruchtungshemmung) wird durch Schütteln herabgesetzt; die Wirkung soll darauf beruhen, daß die Sekretion des mit Cu reagierenden „Fertilizins" in das Seewasser beschleunigt wird. Zur Entwicklungserregung wird angenommen, daß das hitzebeständige Fertilizin als Koferment bei der Befruchtung mit einem andern Stoffe zusammentritt; neben der Fertilizin- ist auch die Lysinhypothese zur Beschreibung der Entwicklungserregung nötig. — r.

Höfler, K.-Wien, und H. Weixl-Hofmann, **Salzpermeabilität und Salzresistenz der Zellen von Suaeda maritima.** (Protoplasma **32**, 416, 1939.)

Die Stengelhautzellen jener Salzpflanze sind für NaCl und KCl meßbar, aber nur langsam, durchlässig; die große Resistenz der Zelle gegen reine Alkalilösungen äußert sich im Ausbleiben von Kappenplasmolyse und Tonoplastenbildungen und in der Erhaltung der Rückdehnungsfähigkeit der Protoplasten. — r.

Elo, J. E.-Helsinki, **Zur Kenntnis der Permeabilitätseigenschaften von Hippuris vulgaris L.** (Protoplasma **32**, 423, 1939.)

Bei sorgfältiger Nachprüfung der Befunde von E. Wahry (s. Kolloid-Z. **80**, 105) gleicht im Lichte das Permeabilitätsverhalten der Palisadenzelle der Luftblätter für Anelektrolyte völlig dem entsprechender Mesophyllzellen der Wasserblätter (beide zum Chara-Majanthemum-Typ). Nach orientierenden Dunkelversuchen zeigt sich jedoch zum Unterschied von Versuchen von Y. T. Järvenkylä (Ann. bot. Soc. zool.-bot. Fenn. **9**, 1, 1937), der Elodea und Chara untersuchte, kein Einfluß der Verdunkelung der Wasserblätter. — r.

Jordan, P.-Rostock, **Strahlenbiologie der Bakterien. Experiment und Theorie.** (Protoplasma **32**, 464, 1939.)

In diesem Sammelbericht, der sich auf physikalisch gesicherte Untersuchungen und eindeutige Feststellungen über Primärakte der UV- und ionisierenden Strahlungen beschränkt und die Voraussetzungen untersucht, unter denen strahlungsbiologische Versuche durchgeführt werden sollten, kommt Verf. nach theoretischer Betrachtung des „idealen" Falles der „Ein-Treffer-Tötung" durch Strahlung zu quantenstatistischer Analyse des „Treffers". Dabei wird gezeigt, wie in Bestätigung von Versuchen durch R. W. G. Wyckoff die Abtötung durch UV durch eine einzige $h\nu$-Absorption erfolgt. Nach den weiter besprochenen Versuchen, nach denen viele Objekte ziemlich dasselbe „Tötungsspektrum" aufweisen, das mit dem Absorptionsspektrum der Nukleinsäure bis 2200 Å. herab annähernd übereinstimmt, erfolgt die tödlich wirkende $h\nu$-Absorption offenbar durch die Nukleinsäure des Zellkernes oder kernartiger Körperchen, in denen auch die tödlich wirkende einzelne Ionisierung als Röntgentreffer lokalisiert werden muß. — r.

Campbell, J. A., **Krebs der menschlichen Lunge und Tierversuche.** (J. ind. Hyg. Toxicology **19**, 449, 1937.)

Die Versuche an Mäusen mit Zigarettenrauch haben keine entscheidenden Resultate gebracht, da gleichzeitig Teerstaub angewandt wurde. R. E. Lg.

Campbell, J. A., **Krebserzeugende Stoffe in der Atmosphäre.** (J. Brit. exp. Pathol. **20**, 122, 1939.)

Bei Mäusen wurden durch Inhalation von Teerstraßenstaub Lungentumoren hervorgerufen. Der darin anwesende anorganische Staub, namentlich SiO_2, wirkt aktivierend. Die Wirkung des Schornsteinrußes wird abgeschwächt durch den darin enthaltenen Kohlenstoff. R. E. Lg.

Evang, K., **Untersuchung bei norwegischen Aluminiumarbeitern über das Auftreten von Asthma bronchiale, akute Kryolithvergiftung und Fluorosis.** (Nordisk hygien. Tidsskr. **19**, 117, 1938.)

Dieses Asthma war in einem Betrieb von 200 Arbeitern mehr als zehnmal häufiger als bei der umgebenden Bevölkerung. Vergiftungen durch Kryolith oder Knochenveränderungen durch Fluor konnten nicht nachgewiesen werden. Die Anfälle traten nur während der Betriebszeit ein. Wahrscheinlich handelt es sich um Allergiewirkungen, die von den Destillationsprodukten des Teers oder Pechs der großen Kohleelektroden ausgehen. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Otto, H., **Gewerbliche Erkrankungen in der Glasindustrie.** (Glastechn. Ber. **17**, 138, 1939.)

Der Abschnitt über Silikose ist wertvoll durch die Hinweise, in welchen Abteilungen einer Glasfabrik die Gefährdung groß ist. Entstäubung ist nicht nur wegen der SiO_2 wichtig, sondern auch wegen der oft vorhandenen giftigen Verbindungen des Pb, Mn, As und Se.

Der besonders gefährliche feinste Staub des Sandstrahlgebläses ist kaum fernzuhalten. Der Ersatz des Sandes durch den ungefährlichen Stahlkies führt sich immer mehr ein. R. E. Lg.

Gliwitzky, W., **Über Staubexplosionen, ihre Grundlage und Verfahren zu ihrer Untersuchung.** (Elektrotechn. Z. **59**, 1149, 1938.)

Die Fortpflanzung der Explosionen ist in der Hauptsache durch Wärmeleitung und Konvektion bedingt. Bei Metallstaub-Luftgemischen, bei welchen die Temperatur zur Verdampfung des Metalls nicht ausreicht, kommt noch Strahlung hinzu. R. E. Lg.

Jötten, K. W., und H. Reploh, **Experimentelles zur Thomasschlackenstaub- und Manganpneumonie.** (Ber. intern. Kongr. Unfallmed. Berufskrankh. **1938**, 1028.)

Jötten, K. W., und H. Reploh und G. Hagemann, **Experimentelle Untersuchungen über die Manganpneumonie und ihre Beziehungen zur Thomasschlackenpneumonie.** (Arch. Gewerbepathol., Gewerbehyg. **9**, 314, 1939.)

Tierexperimente zur Deutung der von E. W. Baader (1937), Dagfina Elstad (1938) u. a. beobachteten Pneumonien bei Arbeiten in Braunsteinwerken.

Braunsteinstaub führt nach der Inhalation zu schwersten Entzündungen der epithelichen Zellverbände. Wegen seiner Feinheit vermag er in die feinsten Spalten des Lungenparenchyms zu dringen und bleibt dort wegen seiner geringen Löslichkeit lange liegen. Es ist damit ein geeigneter Boden für Pneumonie geschaffen.

Thomasschlackenstaub wirkt wahrscheinlich durch seinen Mn-Gehalt ähnlich.

[Der Unterschied gegenüber der Silikose steht vielleicht damit in Zusammenhang, daß MnO_2 im Gegensatz zu SiO_2 die Leukozyten stark anlockt und von ihnen phagozytiert wird. Vgl. W. O. Fenn, J. gen. Physiol. **5**, 311, 1923. — Ref.] R. E. Lg.

Jephcott, C. M., W. M. Gray und D. A. Irwin, **Eine Studie über die kristallinen Kieselsäure-Mineralien in silikotischen Lungen mit der Röntgenmethode.** (Canad. Med. Assoc. J. **38**, 209, 1938.)

Quarz ist als Hauptbestandteil in allen silikotischen Lungen vorhanden. Meist finden sich daneben noch Muskovit, Serizit, Phlogopit, Oligoklas und Albit. Nur zuweilen sind kleine Mengen von Mikroklin, Orthoklas, Talk und Tremolit vorhanden. Amorphes wird natürlich nicht erfaßt. R. E. Lg.

Friess, H., **Herstellung von synthetischem Staub.** (Gasmaske **10**, 29, 1938.)

Aus $TiCl_4$ und Wasserdampf lassen sich kristalline Staubteilchen von TiO_2 herstellen, die einen ziemlich gleichmäßigen Durchmesser von etwa 1 μ haben. Dieser Staub eignet sich zur tyndallometrischen Prüfung von Staubfiltern. R. E. Lg.

Friess, H., und H. O. Müller, **Staube und Rauche im Übermikroskop.** (Gasmaske **11**, 1, 1939.)

Die mit dem Elektronenmikroskop bei 27000-facher Vergrößerung aufgenommenen Staube von Quarz- und Feldspat-Mahlungen zeigen ziemlich viele Teilchen von 5 bis 10 mμ Durchmesser. Die gröberen Teilchen haben die verschiedensten Formen. Asbeststaub behält auch bei weitgehendster Zerteilung seine Faserform. Bei den verschiedenen abgebildeten Metallrauchen zeigt sich oft sehr deutlich die kristalline Struktur. Die Aggregationen dieser Rauche beim Altern werden besprochen, aber nicht die verschiedenen Ursachen solcher Aggregationen erwähnt, die Thiessen aufgedeckt hatte. R. E. Lg.

Auerbach, R., **Zur Kolloidphysik disperser Gase.** (Z. techn. Physik **19**, 561, 1939.)

Die Technik benutzt hauptsächlich die Dispersionsverfahren, weil sie sich nicht auf bestimmte Systeme beschränken. Eine wesentliche Verbesserung entstand, als das Gas während der Zerteilung unter Unterdruck gesetzt wurde. Zusatz oberflächenaktiver Stoffe zur Flüssigkeit begünstigt Bildung und Beständigkeit des dispersen Gases.

Zu den älteren Verfahren zur Überführung molekular gelöster Gase in den dispersen Zustand (Kondensation) ist noch die Kavitation hinzugekommen. Die Systeme sind allerdings, auch bei Seifenzusatz, nur etwa 10 Minuten haltbar, weil das Gas in der Ruhe wieder in molekulare Lösung übergeht. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Röhrig, H. und E. Käpernick, **Über die Ursache von Streifen bei eloxierten Profilen aus einer Aluminium-Magnesium-Legierung.** (Z. Metallk. **31**, 101, 1939.)

Die Struktur ist schon vor dem Eloxieren vorhanden. Es handelt sich um ausgeschiedenes Magnesium-Silizid. [Abb. 1 macht den Eindruck, daß dieses rhythmisch auskristallisiert ist. Ref.] R. E. Lg.

Widemann, M., **Durchlässigkeit der Atomgitter der Metalle für Wasserstoff.** (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **16**, 1367, 1939.)

Für H_2 wird dieses bestritten. Für die Diffusion des H_2 kommen nur Korngrenzen und Fehlstellen in Betracht. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Sebedew, A. A., **Röntgenanalyse der Struktur der Gläser.** (Bull. Acad. Sci. URSS. Sér. physik.

[russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR., Sserija fisitscheskaja] 1937, S. 381.

Verf. führt Röntgenuntersuchungen an Na_2O—SiO_2-Gläsern mit einem Na_2O-Gehalt >750 Proz. aus, und findet, daß in dem Glas mindestens 2 Kristallarten vorhanden sind. Die Aufnahmen an glasigem SiO_2 und glasigem Na_2SiO_3 unterscheiden sich durch die Lage der ersten Interferenzmaxima. Na_2O—SiO_2-Gläser mit steigenden SiO_2-Gehalt das SiO_2 und das Na_2SiO_3-Maximum mit wechselnder Intensität je nach dem Gehalt an Na_2O. In angelassenen Gläsern sind größere Kristalle vorhanden als in abgeschreckten. Alle Na_2O—SiO_2-Gläser enthalten Na_2SiO_3, Cristobalit und Tridymitkristallite. Zum gleichen Resultat kommt man durch Bestimmung des Brechungsindexes von Gläsern, welche auf verschiedene Temperaturen (bis 300°) erhitzt und hierauf abgekühlt wurden. Werden die gefundenen Indizes gegen die Erhitzungstemperatur graphisch aufgetragen, so treten in der Kurve Knickpunkte an der Temperaturstelle auf, welche den Umwandlungspunkten von Cristobalit und Tridymit entsprechen. H.

Shurawlew, W. F., und B. M. Schomssonowa, **Der Einfluß verschiedener chemischer Verbindungen auf die Abbindungsgeschwindigkeit und mechanische Festigkeit von Tamponagezement.** (Zement [russ.: Zement] **5**, Nr. 12, 14, 1937.)

Flüssige Zementlösungen werden mit Anteilen von 0,06—7 Proz. $CaCl_2$, NaOH, KOH, $Na_2B_4O_7$, KCl, $MgCl_2$, KBr, $NaHCO_3$ und $KAl(SO_4)_2$ versetzt. Am energischesten beschleunigen NaOH und KOH das Abbinden des Zements. Man kann annehmen, daß die angeführten Zusatzstoffe die Löslichkeit von $Cu(OH)_2$ stark fördern und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit der Zementbestandteile stark erhöhen. H.

Kind, W. N., **Beständigkeit von Quarz-Portlandzement gegenüber der Wirkung von Sulfatlösungen.** (Zement [russ.: Zement] Nr. 1, 14, 1938.)

Die nach dem Verfahren von Kühl hergestellten Prismen aus Portlandzement mit verschiedenen Beimischungen von Quarzsand wurden in 2,5 bis 5proz. Lösungen von Na_2SO_4 und einer gesättigten Gipslösung bis zu einem Jahr gelagert. Die größte Widerstandsfähigkeit wiesen 50 Proz. Sand enthaltende Proben auf. Dieser Vorgang wird hauptsächlich durch das Ansteigen der Dichte des Materials erklärt. Das auffallende Ansteigen der Festigkeit der 12 Monate gelagerten Probe läßt auf langsam sich verstärkende Umwandlungen schließen. H.

Pschenitzyn, P. A., und I. A. Iljina, **Untersuchung der Eigenschaften von Zementlösungen nach der Methode der Kapillaraufsaugung.** (Zement [russ.: Zement] Nr. 8/9, 63, 1938.)

Das Verfahren gründet sich auf die Beobachtung, daß sich die Kapillaraufsaugung einer Zementlösung mit der Zementart ändert. Puzzolan-Portlandzement besitzt die geringste Kapillaraufsaugung. Diese Sorte besitzt auch die Fähigkeit, durch Aufquellung des hydraulischen Füllmittels eine Schutzschichte zu bilden, die dem Eindringen von Wasser in das Zementinnere und der Zementkorrosion entgegenwirkt. Die Kapillaraufsaugung kann daher als umgekehrtes Maß der chemischen Widerstandsfähigkeit des betreffenden Betons angesehen werden und ist unabhängig von der Abbindezeit des Zements. H.

Rybnikow, W. A., und P. P. Alimowa, **Gesintertes, chamottereiches, feuerfestes Material.** (Keramik und Glas [russ.: Keramika i Steklo] **14**, Nr. 4, 10, 1938.)

Aus verschiedenen Tonen hergestellte Versuchskörper wurden bei 1500—1650° gebrannt. Bei 1650° erhielt man eine glasähnliche Masse mit gut ausgebildeten Mullitkristallen. Die Masse besitzt eine relative Porosität von 0,18—2,4 Proz. und die Gasdurchlässigkeit <0,01 neben einer mechanischen Widerstandsfähigkeit von über 3000 kg/cm². Bei einer Belastung von 2 kg/cm² liegt die Erweichungstemperatur zwischen 1500—1600°. Die thermische Widerstandsfähigkeit ist klein. H.

Rybnikow, W. A., und P. P. Alimowa, **Mullitgebundenes, schamottereiches, feuerfestes Material.** (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **14**, Nr. 4, 12, 1938.)

Zur Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit eines schamottereichen Materials gegen Schmelze wurde statt des gebräuchlichen Bindetons eine Mischung von Ton und Tonerde im Verhältnis des Mullits ($3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$) verwendet. Die Versuchskörper wurden bei 1500, 1550 und 1650° gebrannt. Die Körper haben kleine Porosität, große mechanische Widerstandsfähigkeit (3137—3405 kg/cm²) und eine sehr große chemische Widerstandsfähigkeit. Die thermische Widerstandsfähigkeit ist gering. H.

Sawjalow, I., **Chemische Verdichtung von Beton zur Erzielung der Wasserundurchlässigkeit und Korrosionsfestigkeit.** (Neuheiten Techn. [russ.: Nowosti Techniki] **6**, Nr. 4, 28, 1937.)

Durch Behandlung von normalem Beton mit Lösungen von $CaCl_2$, $MgCl_2$, Na_2SO_4 und Na_2SiO_3 mit Hilfe geeigneter Geräte, kann dessen Wasserdurchlässigkeit sowie seine Wasser-Widerstandsfähigkeit gegen Angriff agressiver Flüssigkeiten wesentlich erhöht werden. Besonders gute Ergebnisse erzielt man, wenn die Behandlung in der Wärme erfolgt. H.

Endell, K., **Über den Flüssigkeitsgrad der Silikatschmelzlösungen.** (Angew. Chem. **52**, 579, 1939.)

Deutschland verarbeitet jährlich 900000 t Silikatschmelzlösungen für die Glaswirtschaft. Denen stehen gegenüber 12 Millionen Tonnen basischer Hochofenschlacken. Es werden hinzukommen 7 Millionen Hochofenschlacken aus der Verarbeitung eisenärmerer Erze. Ein 10 mm dicker dichter Chamottestein wird vom Fensterglas bei 1400° C in 140 Stunden weggefressen, von den sauren Schlacken in 12 bis 15 Stunden, von den basischen in 4—8 Stunden.

Allgemeine Beziehungen zwischen Viskosität und chemischer Zusammensetzung lassen sich hier noch nicht aufstellen. Die Steigerung der Zähigkeit durch SiO_2 bzw. Al_2O_3 (oder beider) scheint eine additive Eigenschaft zu sein, während der tatsächliche Flüssigkeitsgrad von den anderen Kationen abhängt. In der Alkalireihe der Disilikate nimmt der Flüssigkeitsgrad mit abnehmendem Radius der Alkalien zu. R. E. Lg.

Hauser, E. H., und D. S. Le Beau, **Untersuchungen über Gel-Bildung und Filmbildung durch kolloide Tone.** (J. physik. Chem. **42**, 961, 1939.)

Der dazu notwendige Elektrolytzusatz nimmt ab mit abnehmender Teilchengröße. Die Teilchen liegen nach der Filmbildung mit einer Achse parallel zur Unterlage. Durchscheinen und Biegsamkeit nimmt zu mit abnehmender Teilchengröße. R. E. Lg.

Anderegg, F. O.-Newark, Ohio, **Die Festigkeit von Glasfasern.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 290, 1939.)

Je feiner die Glasfaser ausgezogen wird, desto größer ist die erzielbare Festigkeit. Wird eine gute und gleichmäßige Schmelze durchgeführt, so wird durch geeignetes Ausziehen erreicht, daß die Diskontinuitäten mehr und mehr verschwinden, je feiner der Faden ausgezogen wird. Die Zerreißfestigkeit eines Glases beträgt etwa 28100 kg/cm^{-2}, diejenige von reinem Quarzgut sogar 246000 kg/cm^{-2}. Je kürzer die geprüfte Faser ist, desto höher ist ihre Festigkeit. Gläser mit niedrigem Alkaligehalt sind beständig gegen häufiges Befeuchten und Trocknen. Im nassen Zustand sind Glasfasern viel weniger fest als im trockenen. Damit eine Glasfaser sich bequem verarbeiten läßt, muß sie mit einem geeigneten plastifizierten Harz gut geschmiert sein. — Es ist auffallend, daß H_2O, C_2H_5OH, nHCl und nNaOH bei Einwirkung in der Kälte die Festigkeit von Quarzgutfasern erheblich verschlechtern. Pr.

Linz, A.-New York, **Pigmente aus Molybdänorange.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 298, 1939.)

Genaue Angaben über die besten Bedingungen zur Herstellung von Molybdänorange. Man soll das Verhältnis von 1 $PbMoO_4$:9 $PbCrO_4$ möglichst einhalten und etwa 10 Proz. eines löslichen Pb-Salzes beifügen. Von den schwach löslichen Pb-Salzen ist das Ferrizyanid das günstigste. Bei richtigen p_H-Bedingungen lassen sich reine tetragonale Mischkristalle unmittelbar erzeugen. Pr.

Weidlein, E. R.-Pittsburgh, **Fortschritt durch Gemeinschaftsarbeit. Geschichte und Entwicklung des Sicherheitsglases.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 563, 1939.)

Übersicht über das heutige Herstellungsverfahren. Als plastische Schicht kommt jetzt in erster Linie Polivinylazetat in Frage. Pr.

Hood, H. P., und M. E. Nordberg, **Ein neues, durch Schrumpfung abschreckungsfest gemachtes kieselsäurereiches Glas.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 433, 1939.)

Ein Borsilikatglas gibt bei bestimmter Wärmebehandlung ein Aggregat aus fast SiO_2-freiem und sehr SiO_2-reichem: Wird der erstere Anteil mit verdünnter HNO_3 herausgelöst, so bleibt das zweite, durchsetzt mit wässerigen Hohlräumen zurück. Beim Erhitzen bis zur Sintertemperatur verschwinden die Hohlräume. Das Glas schrumpft um 35 Proz. seines ursprünglichen Volumens. Die Form bleibt erhalten. Dieses Glas ist jetzt vollkommen klar. R. E. Lg.

d) Photographie.

Trivelli, A. P. H., und W. F. Smith, **Empirische Beziehungen zwischen sensitometrischen und Größen-Frequenz-Eigentümlichkeiten in Serien photographischer Emulsionen.** (Photogr. J. **79**, 330, 1939.)

Bei 7 (ammoniakfreien) AgBr-Emulsionen erfolgte die Mischung verschieden rasch. Diese Mischungszeit schwankte zwischen $^1/_2$ und 90 Minuten. Bei der raschen Mischung sind die AgBr-Körner klein und in ihrer Größe wenig verschieden. Das größte ausgemessene Korn hat 0,45 μ^2. Bei der längsten Einlaufzeit verteilen sich alle Körner bis zur maximalen Größe von 16,95 μ^2 ziemlich gleichmäßig. Dadurch entsteht eine flache Gradation, während die bei der ersten steil ist. Die dazwischen liegenden Emulsionen fügen sich gut in die Reihe. R. E. Lg.

Weyde, E., **Das „Verbrennen" von Bildern bei der Heißtrocknung.** (Photogr. Ind. **36**, 528, 1938.)

Heißtrocknung kann dazu führen, daß das schwarze Mohrsilber in die geschlossene weiße Form übergeht. Dieses „Zusammenkristallisieren" des Ag-Korns wird nach Patenten von Gevaert verhindert durch Zusätze zum Fixierbad, die eine leichte Antonung bewirken. Nach Patenten der IG. wird das erreicht durch Zusätze zur Emulsion von solchen Stoffen, deren Ag-Salze im Fixierbad schwerlöslich sind.

Stark ausgenützte Fixierbäder verhindern das Bleigrauwerden der AgCl- oder AgClAgBr-Papiere ebenfalls. Aber dieses Verfahren darf nicht angewandt werden, weil sonst Silbersalze im Papier bleiben, die sich auch bei sehr langem Wässern nicht entfernen lassen, und welche die Haltbarkeit der Bilder sehr gefährden. R. E. Lg.

Staude, H., **Die Rolle der Oxydationsprodukte bei der Entwicklung.** (Photogr. Ind. **36**, 701, 1939.)

Ihre beschleunigende Wirkung beim sulfitfreien Hydrochinon (Lüppo-Cramer, R. Luther) findet sich auch bei anderen Entwicklern. Annahme, daß sie eine bevorzugte Adsorption des Entwicklers an den Belichtungskeimen veranlassen, wodurch sich ein Entwickler von einem beliebigen Reduktionsmittel unterscheidet. R. E. Lg.

Lüppo-Cramer, **Zur Reduktion des Bromsilbers durch Stannit.** (Photogr. Ind. **37**, 515, 1939.)

Alkalische Stannosalzlösungen reduzieren auch unbelichtetes AgBr. Die entstehende gelbbraune Ag-Form wird als eine Adsorptionsverbindung mit der entstehenden Zinnsäure (als Gegenstück zum Cassius-Purpur) gedeutet. R. E. Lg.

Schmieschek, W., **Schnelltrocknung von Fliegerfilmen.** (Photogr. Ind. **37**, 880, 1939.)

Die Behandlung mit konzentrierter K_2CO_3-Lösung hat große Nachteile. Es wird empfohlen: 10 Minuten in 70- oder 80proz. Methylakohol, dann Fön-Trocknung. Das dauert zusammen 15 Minuten. [Es lassen sich aber auch von dem kaum ausgewaschenen, noch feuchtem Film direkte oder vergrößerte Abdrucke machen. Ref.] R. E. Lg.

James, T. H., **Die Reduktion von Silberionen durch Hydrochinon.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 648, 1939.)

Läßt man die Reaktion zwischen $AgNO_3$ und Hydrochinon bei Gegenwart von Gelatine oder Gummiarabikum als Schutzkolloid verlaufen, so zeigt sich eine längere Induktionszeit. Diese wird stark abgekürzt bei Zufügung von kolloidem Ag, Au, Pb oder Ag_2S. Die Reaktion ist also eine autokatalytische. Wahrscheinlich bewirkt der Katalysator primär eine Adsorption von Ag-Ionen an seiner Oberfläche. Chinonzusatz kann nur dann eine Abkürzung der Induktionszeit herbeiführen, wenn keine Fremdkeime zugesetzt worden waren.

[Es ist möglich, daß bei der (lange bekannten) „Induktionszeit" schon elementares Ag entstanden ist. Um katalytisch wirken zu können, müssen jedoch erst einige der Atome oder Moleküle zu einem kleinen Gitter zusammengetreten sein. Auch für die Entwickelbarkeit eines AgBr-Korns ist ja ein solcher Kristallkeim notwendig. Ref.] R. E. Lg.

Sauerteig, H., **Sicherheitsglas für Schutzbrillen.** (Sprechsaal Keram., Glas, Email **72**, 254, 1939.)

Die heute verwendeten Zwischenschichten aus Kunstharzen oder kautschukähnlichen Stoffen (Chlor-

kautschuk, Polyakrylsäureester, Polyvinylazetat) bieten einen weit besseren Schutz gegen Gefährdung beim Zerspringen, als die früher üblichen, weniger geschmeidigen, mit Zwischenschichten von Zelluloid. Auch gegen Spritzer von flüssigem Metall bewähren sie sich. R. E. Lg.

Skramtajew, B. G., **Behandlung des beim Altern verschlechterten Portland-Zements.** (Cement et Lime Man. **1937**, 15.)

Unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit und CO_2 bilden sich beim Lagern $CaCO_3$ und amorphe SiO_2, welche die Zementteilchen überziehen und den chemischen Prozeß beim Anmachen außerordentlich verlangsamen. Zusatz von 4 Proz. HCl zum Anmachwasser zerstört wenigstens die $CaCO_3$-Hülle und beschleunigt dadurch das Anmachen. R. E. Lg.

Ballentine, R., **Bildtonung durch Farbstoffkuppelung.** (Photo Art Monthly **6**, 369, 1938.)

Ein Patent von Fischer und Siegrist von 1914 ist die Grundlage für das Kodachrom-Verfahren und für die letzte Art der Farbenphotographie der Agfa. Zum Erhalt einfarbiger Bilder kann man zuerst rein schwarz entwickeln, das Ag in AgBr überführen, und dann das AgBr mit dem farbstofferzeugenden Gemisch wieder entwickeln. E. R. Lg.

Bokinik, J. D., und Z. A. Iljin-Bagdassarjan, **Untersuchungen im Gebiet der optischen Sensibilisierung von Silberhaloiden.** (J. physic. Chem. USSR. **11**, 197, 1938.)

Die Photolyse eines AgBr-Sols (bei Abwesenheit anderer Br-Akzeptoren) hat eine Bleichung des adsorbierten Erythrosins zur Folge. R. E. Lg.

Asloglou, E., **Selen-Tonungsverfahren für Photographien.** (Brit. J. Photogr. **85**, 599, 613, 629, 643 und 662, 1938.)

Angabe einer ganzen Anzahl von Verfahren, durch Nachbehandlung mit Metallsalzen den mit Se getonten Ag-Bildern andere Färbung und Tiefe zu geben. Löst man das Ag weg, so bleibt das Se in roter Form zurück. $HgCl_2$ schafft Hg-Selenid. Das gleichzeitig entstandene AgCl ist weiterer Behandlung zugänglich. Das mit Se getonte Ag wirkt auch als Keim bei der physikalischen Verstärkung mit naszierendem Hg. R. E. Lg.

Sheppard, S. E., R. H. Lambert und R. D. Walker, **Optische Sensibilisierung von Silberhaloiden durch Farbstoffe. I. Die Adsorption von sensibilisierenden Farbstoffen.** (J. chem. Physics **7**, 265, 1939.)

Das erste Erfordernis ist die Adsorption. Basische Farbstoffe der Zyanin-Reihe werden vom AgBr irreversibel adsorbiert. In der zuerst entstehenden monomolekularen Schicht sind die hydrophilen Anteile nach dem AgBr hin gerichtet, die hydrophoben nach außen. Zuweilen bildet sich eine zweite monomolekulare Schicht, in der eine umgekehrte Lagerung herrscht. Gelatine vermindert stark die Adsorptionsgeschwindigkeit.

J. A. Leermakers (J. chem. Physics **5**, 878, 1937) hatte aus dem spektrographischen Verhalten auf zwei verschiedene Zustände der adsorbierten Zyanin-Moleküle geschlossen. Wahrscheinlich handelt es sich um den Unterschied zwischen ein- und mehrmolekularen Schichten.

Saure Farbstoffe mit hydrophilen Gruppen wie Erythrosin werden in der gleichen Orientierung adsorbiert wie Zyanine. Aber diese Adsorption ist reversibel. R. E. Lg.

Berthoud, A., und M. Cruchaud, **Die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf den photographischen Film.** (Helv. chim. Acta **21**, 909, 1938.)

Die verschleiernde Wirkung (Russel-Effekt) wird gedeutet durch die Bildung von Silberkeimen: $2\,AgBr + H_2O_2 + 2\,OH^- \rightarrow 2\,Ag + 2\,Br^- + 2\,H_2O + O_2$. R. E. Lg.

Lüppo-Cramer, **Über sekundäre latente Schleier.** (Photogr. Ind. **36**, 528, 1938.)

Den durch viele basische Farbstoffe (sensibilisierende und desensibilisierende) erzeugten Schleier hat Lüppo-Cramer durch „Kornisolierung" gedeutet: Der schleierhindernde Gelatineüberzug auf dem AgBr-Korn wird verdrängt durch den stärker adsorbierbaren Farbstoff. Es war zu vermuten, daß diese Schleierneigung andere Eigenschaften habe wie die durch H_2O_2, Persulfat usw. hervorgebrachte. Und es ergibt sich, daß im ersten Fall eine erhebliche Widerstandsfähigkeit gegen saure bromidhaltige Lösungen vorhanden ist, die im zweiten Fall fehlt. R. E. Lg.

Hoke, I. B., **Neues Farbraster.** (Amer. Cinematogr. **1939**, 203.)

Statt der gefärbten Stärkekörner usw. werden gefärbte Blutkörperchen (des Schafs) benutzt. Wegen ihrer bikonvexen Form ordnen sie sich leicht auf der Fläche. Statt der 500000 Elemente, die bisher auf 1 qcm kamen, sind es hier 4500000. R. E. Lg.

Rooksby, H. P., **Bleiarsenat und Bleiphosphat in Opalgläsern.** (Trans. Soc. Glass Techn. **23**, 76, 1939.)

Die starke Trübung, die man bei Zugabe von Arsenik zu einem Bleioxyd enthaltenden Glasfluß erhält, ist $Pb_3(AsO_4)_2$. Wegen der Ähnlichkeit der Kristallstruktur wurde vermutet, daß man bei Ersatz des Arseniks durch Phosphat zum gleichen Ziel kommen würde. Das bestätigte sich: $Pb_3(PO_4)_2$ gibt eine ähnliche Trübung. Nach einer 5000fachen Vergrößerung scheint die Teilchengröße des Bleiarsenats bei 0,35 μ zu liegen. Es wäre günstiger, wenn man zu 1 μ gelangen könnte. Aber das Verfahren dazu ist noch nicht ausgearbeitet. R. E. Lg.

Sheppard, S. E., R. H. Lambert und R. D. Walker, **Optische Sensibilisierung von Silberhaloiden durch Farbstoffe. II.** (J. chem. Physics **7**, 426, 1939.)

Lange ehe die AgBr-Oberfläche adsorptiv gesättigt ist, ist das Maximum der Sensibilisierung erreicht. Bei Abwesenheit von Br-Akzeptoren bleichen die Farbstoffe aus, bei deren Anwesenheit nicht. Im normalen Belichtungsbereich schafft jedes vom Farbstoff absorbierte Lichtquantum eine Bildung eines Ag-Atoms. R. E. Lg.

Paulsen, O., und A. W. Reiz, **Örtliche Empfindlichkeitsunterschiede in der Schicht der photographischen Platte.** (Proc. Indian Acad. Sci. **8**, 504, 1938.)

Solche wurden bei Aufnahmen von Raman-Spektren festgestellt. [Es ist die vor zwei Jahrzehnten von Homolka gefundene Erscheinung: Beim Trocknen der AgBr-Schicht wandert der zum Schleierschutz dienende kleine Überschuß von KBr vom zuerst trocknenden Rand zu dem noch gequollenen Schichtteile hin. Auch bei anderen Stabilisatoren könnte das möglich sein. Ref.] R. E. Lg.

Berg, W. F., **Bildung des latenten photographischen Bildes bei tiefen Temperaturen.** (Trans. Faraday Soc. **35**, 445, 1939.)

Die „Empfindlichkeit" einer AgBr-Schicht ist bei 90° absolut nur 7 Proz., bei 20° absol. 4 Proz. (bei

einer optisch sensibilisierten 0,4 Proz.) von derjenigen bei Zimmertemperatur. Die aus dem Br-Ion freiwerdenden Elektronen durchlaufen nicht mehr größere Strecken des Kristalls, sondern „frieren ein" und vereinigen sich beim nachfolgenden Erwärmen wieder mit dem Br-Atom. [Der Primärprozeß brauchte danach also nicht temperaturabhängig zu sein. Ref.] R. E. Lg.

Gordon, N. T., F. Seitz und F. Quinlan, **Die Schwärzung der Zinksulfidphosphore.** (J. chem. Physics **7**, 4, 1939.)

Wahrscheinlich wandern die unter dem Einfluß von UV-Strahlen im Innern des Kristalls entstehenden positiven und negativen Ladungen an die Oberfläche und geben dort bei Anwesenheit von Feuchtigkeit zu einer Elektrolyse Anlaß. Ähnliches wird im AgBr-Korn der photographischen Platte vermutet. R. E. Lg.

Tomaschek, R. und O. Deutschbein, **Über die Erschließung der Glasstruktur aus Fluoreszenzbeobachtungen.** (Glastechn. Ber. **16**, 155, 1938.)

Europium und andere seltene Erden zeigen verschiedene Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzspektren je nach den Medien, in welche sie eingebettet sind. Aus den Spektren kann man Schlüsse ziehen auf die Beeinflussung des Europiums durch benachbarte Kraftfelder.

Es zeigt sich kein Einfluß von Feldern, wie sie von Kristallen ausgehen. Deshalb wird die Auffassung von J. T. Randall (1932) des Glases als Haufwerk unregelmäßig geordneter Kriställchen verworfen. Auch eine Flüssigkeit kann nicht vorliegen. Denn für den Glaszustand ist eine Asymmetrie der molekularen Kraftfelder kennzeichnend. „Der Glaszustand steht nicht zwischen dem festen und flüssigen Zustand, sondern bildet einen Zustand besonderer Struktur." Die Reihe ist fest-flüssig-glasig. In dieser Reihe nehmen die Bindungskräfte ab. Sie zeigen im Glaszustand starke Schwankungen.

Die Befunde sprechen für die Netztheorie von W. H. Zachariasen (1932).

[Es überrascht zunächst, daß schwächere Bindungen als in einer Flüssigkeit vorhanden sein sollen. Europium liegt in den Maschen des Netzes. Allein dort werden die Bindungen schwach sein, im Netz selbst aber wohl stark. Seifritz hat die Konsistenz des Protoplasmas auf die fädigen Anteile zurückgeführt. Ref.] R. E. Lg.

Jodl, R., **Untersuchungen über die Oxydationsprodukte der sulfidfreien Entwickler.** (Z. wiss. Photogr. **37**, 111, 1938.)

Diese Stoffe, welche die Gelatine örtlich gerben und neben dem Silber eine eigene Färbung geben wurden isoliert durch Zerstörung der Gelatine mit heißer 2proz. NaOH, Sättigung mit NaCl und Auszug des Niederschlags mit Alkohol. Sie sind gleichartig den humusähnlichen Stoffen, welche W. Eller (Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1469, 1920) durch Oxydation der wässerigen Lösungen der Entwicklerstoffe an der Luft erhielt. R. E. Lg.

Staude, H., **Beitrag zur Kenntnis des Entwicklungsvorgangs. Die Rolle der Oxydationsprodukte.** (Z. wiss. Photogr. **38**, 65 und 138, 1939.)

Aus der 49 Seiten starken Arbeit sind die Widersprüche zu entnehmen, die gegen die vielen Entwicklungstheorien erhoben worden sind. Wenn auch die physikalische Entwicklung durch Ag- (oder Ag_2S-)Keime ermöglicht wird, so sind diese im Bereich der brauchbaren Belichtung bei der chemischen Entwicklung noch nicht nachgewiesen worden. Die Deutung von G. und K. Schaum, wonach sich frei gewordene Elektronen besonders an den Lockerstellen des AgBr-Gitters anreichern, hat viel für sich. Diese Stellen adsorbieren die elektronenaffinen Entwickleroxydationsprodukte. Und da diese (damit ein „Entwickler" vorliege) vorher mit den Entwicklersubstanzen Additionsverbindungen eingegangen waren, werden letztere mit zu jenen Stellen geschafft, während sie in freiem Zustand wegen ihrer negativen Ladung abgestoßen worden wären. [Also eine Vehikelfunktion wie nach Bennhold bei den Bluteiweißen. Ref.] KBr wird von Ag leichter adsorbiert als Hydrochinon und verzögert so die Entwicklung. Durch seine Komplexsalz-Bildung mit dem AgBr heilt es aber auch Lockerstellen an der Kristalloberfläche aus.

Diese Notwendigkeit der Mitwirkung von Oxydationsprodukten fällt weg bei der physikalischen Entwicklung und bei der des gewöhnlichen (nicht des Belichtungs-)Schleiers. Letzteres wird allerdings nur aus der Schnelligkeit der Schleierbildung geschlossen.

Im Gegensatz zu Weigert ist Gelatine nicht notwendig, um die sofortige Reduktion von unbelichtetem AgBr zu verhindern. Denn nach Luther und Ollendorff kann man auch frei gefälltes AgBr verarbeiten. Nur hat dieses bei der gewöhnlichen Bereitung zu starke Gitterstörungen.

G. Schwarz hatte umgekehrt gefragt: „Weshalb entwickelt unbelichtetes AgBr nicht. Er rechnete mit einer Verhinderung durch gleiche Ladung und führte die Reduktion im (auch des unbelichteten) AgBr mit Zinnchlorür an. In Wirklichkeit wirkt dieses aber nur in alkalischer Lösung, d. h. als negativ geladenes Stannit." — Wilhelm Ostwald's Übersättigungstheorie kann mit der Theorie von Staude nicht verwebt werden, weil die Ag-Bildung nicht im Kristall, sondern in der umgebenden Flüssigkeit angenommen wird. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Pfanner, H., **Nachweis von Glutingerbung.** (Gelatine, Leim, Klebstoff **7**, 107, 1939.)

Beim Mangel an Hautleim wird der Knochenleim zuweilen durch Zugabe von Gerbemitteln viskoser gemacht. Nachweis von Formaldehyd durch Auszug des Pulvers mit absolutem Alkohol. Darin Nachweis mit Fuchsin-Schwefligersäure. Phenole, Chinone usw. ebenfalls im Alkoholauszug mit bekannten Reaktionen. Tannin mit Eisenchlorid. Metallsalze nach der Veraschung. R. E. Lg.

Bowes, J. H., und W. B. Pleass, **Formaldehyd-Gerbung, I.** (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **23**, 365, 1937.)

Sowohl in gepufferten als auch ungepufferten Lösungen wird von Seide weniger aufgenommen als von Kollagen und Keratin. Bei letzterem ist anzunehmen, daß der Formaldehyd sowohl mit den freien Amino-, den Imino- und den Sulfhydrylgruppen Verbindungen eingeht. Über die Verteilung auf diese läßt sich aber noch nichts aussagen. Die stärkste Bindung erfolgt zwischen p_H 8 und 10. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Baxter, J. P., und J. G. Moore, **Eigenschaften und Verwendung von Chlorkautschuk.** (Paint, Oil chem. Rev. **101**, 18, 1939.)

Obgleich die Möglichkeit des Chlorierens von Kautschuk seit 1846 bekannt war, ist er erst nach 1910

in den Handel gekommen. 8 Handelspräparate werden hier untersucht. Der Cl-Gehalt schwankt zwischen 64,5 und 67 Proz. Eine Lösung von 40 g Chlorkautschuk in 100 ccm Toluol hat je nach der Sorte bei 25° C eine Viskosität von 0,5 bis 50 Pois. Für Lackierungszwecke sind etwa 3 Pois am geeignetsten.

Die Lösung besteht aus gequollenen Teilchen von Chlorisopreneinheiten, die verschiedene Kettenlängen haben. Neben der Kettenlänge ist der Quellungsgrad entscheidend für die Viskosität, und dieser hängt vom Lösemittel ab. Obgleich die Kettenlänge im allgemeinen durch steigende Chlorierung verkürzt wird, findet man keine zahlenmäßige Beziehung zwischen Cl-Gehalt und Viskosität. Starke Bewegung vermindert letztere.

10 Proz. des Lösungsmittels werden nach der Trocknung des Films stark zurückgehalten. Entfernt man sie, so zermürbt der Film. Es ist deshalb der Zusatz eines Weichmachungsmittels notwendig.

Die Empfindlichkeit des Chlorkautschuks gegen starkes Licht kann durch Zusatz gewisser Weichmacher sehr herabgesetzt werden. R. E. Lg.

Jessimontowski, M., S. Ronkin und Schrifteilil, **Ersatz von Pudertalk durch eine isolierende Lösung.** (Kautschuk u. Gummi [russ.: Kautschuk i Resina] Nr. 3, 78, 1938.)

Das Pudern von Gummiwaren mit Talkum vor der Weiterbehandlung im Vulkanisationsofen hat verschiedene Nachteile. Auf Grund der Versuche wird eine Lösung aus Talkum, Schmierseife und Wasser im Verhältnis 12:9:100 hergestellt, welche das Kleben an den Formen und Ofenplatten verhindert. H.

Margaritow, W. B., **Über den Zustand des Kautschuks in Lösungen.** (Kautschuk u. Gummi [russ.: Kautschuk i Resina] Nr. 8/9, 23, 1938.)

Verf. untersucht Kautschukgele, die durch Verwendung verschiedener Dispersionsmittel entstehen, auf ihre Elastizität, innere Reibung und Lichtstreuung. Man kann 2 Gruppen von Dispersionsmitteln unterscheiden: 1. kleinmolige (CS_2, Trichloräthylen, Chloroform); 2. großmolige (Penton, Hexan, Octan, m-Xylol und γ-Cymol). Die erste Gruppe dringt vermöge der Osmose in das Innere der Mizelle und verursacht ihre Quellung. Diese Gele zeigen die charakteristischen Eigenschaften lyophiler Kolloide: anomale Zähigkeit, Trübung und hohe innere Reibung. Die zweite Gruppe wirkt nur auf die Oberfläche der Mizellenwände ein und stellt Suspensionen dar. Diese Suspensionen besitzen keine anomale Zähigkeit und Lichtstreuung, sie zeigen jedoch eine erhöhte Widerstandskraft gegen koagulierende Agenzien. H.

Talmund, S. L., T. S. Jurshenko und Ju. N. Wassiljewa, **Einfluß der Weichmachungsmittel auf die Eigenschaften von Gummiarten aus Natriumdivinylkautschuk.** (Kautschuk u. Gummi [russ.: Kautschuk i Resina] Nr. 8/9, 34, 1938.)

Zu den Versuchen wurden die Erzeugnisse, Zwischenprodukte und Abfälle der Steinkohlenteerdestillation, sowie Pyrolyse und Spaltprodukte von Rohnaphtha verwendet. Die Wirkung als Weichmachungsmittel wird durch die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen und der Eigenschaften, Quellungen zu verursachen, bedingt. Es ist nicht angebracht, hochpolymere Kautschukarten mit großen Mengen Weichmachungsmitteln zu verarbeiten. Die besten Weichmachungsmittel sind die Erzeugnisse des Steinkohlenteers und der Naphthapyrolyse. Natriumdivinylkautschuk benötigt zum Unterschied von natürlichem Kautschuk stark ungesättigte Verbindungen. H.

Bolland, J. L., und H. W. Melville-Cambridge, Engl., **Über den Mechanismus der Polymerisation des Chloroprens.** (Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 201, 1939.)

Ist eine photochemische Polymerisation eingeleitet, so schreitet die Polymerisation im Dunkeln fort. Aus Methylmethakrylat und Chloropren lassen sich Mischpolymere erzeugen. Pr.

Källner, G.-Saarau, **Thiokol-Latex.** (Chem. Fabrik **12**, 418, 1939.)

Die bei der Herstellung von Thiokol A anfallende wässerige Suspension wird als Latex bezeichnet. Durch chemische Maßnahmen läßt sich die Teilchengröße herabsetzen, ohne daß Klümpchen sich bilden, während die kautschukartige Elastizität erhalten bleibt, so daß auch dickere Schichten poren- und rissefrei trocknen. Der Film haftet auf jeder Unterlage. Thiokol-Latex läßt sich mit Wasser aufrühren oder zu 80proz. Pasten eindicken, die auch auflösbar sind. Die mit diesem Latex aufgebrachten Überzüge haben die mechanischen und chemischen Eigenschaften von festem Thiokol, sie sind fest gegen Wasser, Öl und Lösungsmittel. Fügt man die bekannten Zusätze bei, so kann man bei 140° und 3 Atm. Druck „vulkanisieren". Poröse Unterlagen wie Gewebe werden vorher mit igeponhaltigem Wasser befeuchtet und mit mehreren Schichten Thiokol-Latex bestrichen. Bei Metallen wie Eisen wird erst eine Grundierung aufgebracht. Auch Eisenbetonbehälter lassen sich so auskleiden. Pr.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Teodorescu, D., **Beitrag zum Studium der Steifigkeit der Gelatine.** (Teze Univ. Bucuresti, Fac. Stiinte Nr. 141, 1, 1937.)

Die Gelatinegallerte wird einer elastischen Deformation unterworfen. So lange das Gesetz von Hooke gilt, ist die Gelatine im Zustand eines Koagels. Gilt das Hooke-Gesetz nicht mehr, vermindert sich die Verlängerung mit der Belastung, so liegt ein Lyogel vor. R. E. Lg.

Cherbuliez, E., J. Jeannerat und K. H. Meyer, **Über Kollagen und verwandte Substanzen.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **255**, 241, 1938.)

Bei der Behandlung des Kollagens (ähnlich beim Elastoidin und Ichthyokoll) überlagern sich zwei Vorgänge: 1. Das Schmelzen der Kristallite, makroskopisch erkennbar am Schrumpfen und an der kautschulartigen Dehnbarkeit. Dieses ist, wie Gerngross und Katz (Kolloid-Z. **39**, 181, 1926) gezeigt hatten, reversibel. Denn die geschrumpfte elastische Sehne läßt sich durch vorsichtiges Dehnen wieder in die native, nichtelastische Form zurückverwandeln. 2. Ein nichtreversibler Vorgang einer Hydrolyse, erkennbar an der zunehmenden Angreifbarkeit durch Trypsin, der zunehmenden Wasserlöslichkeit und der fortschreitenden Kettenverkleinerung, kenntlich an der Abnahme der Viskosität der entstehenden Gelatine bei fortdauerndem Kochen. — Das Zusammenschnurren ist also ein Teil der reversiblen Reaktion, während nach Küntzel (Stiasny-Festschrift **1937**, 191) der reversible Vorgang allein aus dem „Verleimen" (= Schmelzen) besteht, das Zusammenschnurren der Ketten aber irreversibel sein soll.

Die Verkleinerung der Ketten zerstört den Zusammenhalt des Netzes. Die Faser wird plastisch deformierbar und zuletzt löslich. Das kann verglichen werden mit der Regenerierung des vulkanisierten Kautschuks. Die Hitze baut die Kautschukketten ab, und aus dem nichtplastischen, begrenzt quellbaren wird ein plastisches, lösliches Produkt.

In 2 Proz. NaOH bei gewöhnlicher Temperatur schrumpft die Kollagenfaser nicht, sondern quillt nur sehr stark in der Querrichtung. Darauf in heißes Wasser gebracht, tritt ebensolche Schrumpfung wie bei der unbehandelten Sehne ein, dann aber viel raschere Lösung. R. E. Lg.

Tschirch, E.-Falkenhain-Finkenkrug, **Fluoridhaltiger Kaltleim und seine giftgesetzliche Behandlung.** (Chemiker-Ztg. **63**, 61, 1939.)

Der NaF-Zusatz zu Kaseinleim verkürzt die Aufschlußzeit und wirkt konservierend. Auf die Gefahren der Giftigkeit solchen Leims wird ausführlich hingewiesen. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Kubo, T., **Über die Parallelitätserhöhung der Mizelle in natürlicher Zellulose. (Über ein höchst orientiertes Zellulosepräparat.)** (Naturwiss. **27**, 278, 1939.)

Natronzellulose I, die aus gereinigter Ramie erhalten und dann bei 250° C mit Glyzerin behandelt worden war, gibt bei der Röntgenuntersuchung eine derartige Erhöhung der Orientierung der Kristallite, daß sich fast das Drehkristalldiagramm eines Einkristalls zeigt. R. E. Lg.

Vogel, W., **Über die physikalischen Eigenschaften von Isolierpapieren vom Standpunkt des Elektrotechnikers.** (Papierfabrikant Techn.-wiss. T. **37**, 117 und 127, 1939.)

Besonders aus der Kabeltechnik kann man erkennen, welche Bedeutung das Papier für die Elektrotechnik gewonnen hat. Es hat die Jute verdrängt, die nur als Abstandhalter zwischen dem Leiter und dem Bleimantel wirkte. Seit etwa drei Jahrzehnten ist die restlose Durchführung der Imprägnierung dieser Papiere erfolgt. Die hierzu benötigten Verfahren werden beschrieben. R. E. Lg.

Wurz, O., und O. Swoboda, **Zellstoff-Pektine.** (Papierfabrikant Techn. wiss. T. **37**, 125, 1939.)

Die früheren Stützen für die Angabe, daß pektinische Stoffe günstig für die Pergamentierfähigkeit von Zellstoffen sind, werden durch quantitative Untersuchungen vervollständigt. Pektinarm gemachte Zellstoffe können durch Vorbehandlung mit Pektinsäure, dann mit Kalziumhydroxyd (also Auflagerung von pektinsaurem Ca) verbessert werden. R. E. Lg.

Erbring, H., **Über den Aufschluß von Faserrohstoffen durch mehrwertige Alkohole.** (Papierfabr. **37**, Techn. wiss. T. 168, 1939.)

Glykol ebenso wie Glyzerin sind gute Aufschlußmittel für Faserrohstoffe. Der Aufschluß läßt sich in kurzer Zeit (30 Minuten bei 2 Atü und 135°) durchführen. Hierbei ist eine Zugabe geringer Mengen organischer Säuren nicht erforderlich. Versuche wurden ausgeführt mit Roggen-, Gerste-, Haferstroh, Schilf, Kartoffelkraut, Ginster, Birken-, Fichtenholzmehl, Coniferennadeln und Laub. Die anfallenden Zellulosen enthalten kein Lignin mehr, da dieses während des Aufschlusses in Lösung geht. Die Faserstruktur der Zellulose wird durch den Aufschluß nicht zerstört. Die Zelluloseausbeuten werden ermittelt, sie betragen etwa 50 Proz. Der Aufschluß läßt sich auch bei Verwendung von Glykol(Glyzerin)-Wasser-Gemischen erreichen. Die Viskositäten der Zellulosekupferoxydammoniaklösungen zeigen höhere Werte, wenn der Aufschluß im Glykol-Wasser-Gemisch durchgeführt wird (verglichen mit den Aufschlüssen in reinem Glykol). Siehe hierzu auch Kolloid-Z. **84**, 215 (1938). Eigenreferat.

Müller, O. A., **Lignin und Humin.** (Papierfabr. **37**, Techn. Wiss. T. 184, 1939.)

Hier sind unter „Lignin nur Substanzen gemeint, die aus verholzten Pflanzenstoffen stammen, während als Humin nur die Kondensationsprodukte aus Kohlehydraten bezeichnet werden". — „Da ein Teil des Lignins während dem Wachstumsprozeß der Pflanze biologisch aufgebaut wird und ein anderer Teil erst im Laboratorium entsteht, so besteht die Wahrscheinlichkeit, daß die aus reinen Kohlehydraten nach den Ligninmethoden dargestellten Humine dem Lignin verwandt sein werden." Dafür werden Stützen gebracht. R. E. Lg.

Docking, A. R., und E. Heymann-Melbourne, **Studien an lyotropischen Serien, II. Die Adsorption von Salz an Gelatine.** (J. physic. Chem. **43**, 513, 1939.)

Verff. untersuchen die Adsorption von verschiedenen Neutralsalzen an isoelektrischer Gelatine und erhalten die folgenden Serien:

a) Kaliumsalze: $CNS^- > J^- > Br^- > NO_3^- > Cl^- > CH_3COO^- > C_4H_4O_6^{--} > SO_4^{--}$
b) Lithiumsalze: $J^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{--}$
c) Alkalisalze: $Li^+ > NH_4^+ > Na^+ > K^+$
d) Erdalkalisalze: $Ba^{++} > Ca^{++} > Sr^{++} > Mg^{++}$.

Die stärkste positive Adsorption wurde bei den Jodiden und Rhodaniden festgestellt, auch bei den Kupfersalzen wurde eine starke Adsorption gefunden. Die Sulfate von Ammonium, Mg, K und Li zeigen die stärkste negative Adsorption.

Die Untersuchungen wurden sowohl an getrockneter als auch an ungetrockneter Substanz durchgeführt. Mit allen Salzen außer mit Kupfersulfat wurden reproduzierbare Werte erhalten.

Die Löslichkeit von Gelatine wird durch Kaliumsulfat und durch Kaliumazetat vermindert, aber durch andere Kaliumsalze wie Chlorid, Bromid, Nitrat und Rhodanid erhöht. Magnesium-, Kalzium-, Strontium- und Bariumchlorid erhöhen die Löslichkeit, und zwar in der Weise, daß die Löslichkeit mit $BaCl_2$ am größten ist. Die Löslichkeits- und die Adsorptionsdaten zeigen die erwarteten Ergebnisse, unerwartet wurde festgestellt, daß die Löslichkeit von Gelatine in den Lösungen aller Alkalimetallchloride die gleiche ist.

Für die negative Adsorption der Sulfate wurde das Minimum der Hydratation der Gelatine mit 0,6 bis 0,7 g Wasser pro Gramm Gelatine berechnet.

Die lyotropische Natur von Salz in Gelatine setzt sich zusammen aus einem Adsorptionseffekt und einem Aussalzeffekt, dieses wird diskutiert im Hinblick auf die Löslichkeit, Adsorption und den Quellungsdruck. Wie die Untersuchungen an Methylzellulose ergaben, so zeigen auch die an Gelatine, daß die Katz'sche Theorie eine gute Beschreibung der vorliegenden Verhältnisse gibt, obwohl manche Fragen offen bleiben.

Abschließend wird der mögliche Einfluß eines Donnan-Effektes auf die Adsorption diskutiert.

W. G. Benkendorff.

Tobler, F., **Zur Theorie und Praxis des Wasserabstoßendmachens von Baumwolle und Bastfasern.** (Klepzig's Text.-Z. **42**, 185, 1939.)

Eine künstliche Kutikula, wie sie schon 1937 R. Haller herzustellen versuchte, wird hier durch Veresterung der Zellulose mit Stearinsäureanhydrid erreicht. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Dominik, W., und M. Haus, **Über die Zusammensetzung polnischer Kiefernharze und die in ihnen während des Lagerns eintretenden Veränderungen.** (Przemysł Chemiczny **22**, 130, 1938.)

Die Verff. berichten über Analysenergebnisse einiger polnischer Kiefernharze. Es wurden Laboratoriumsversuche angestellt, welche eine Einleitung zur fabrikatorischen Verarbeitung der Harze sein sollen. Es wurde nämlich festgestellt, daß man nach Trennung der festen Beimischungen durch Alkohol-Extraktion mit guter Ausbeute eine von Estern und Resenen freie Harzsäure (Sapinsäure) erhalten kann. Dieses Produkt stellte die reinste Kolophoniumart dar. Abfälle könnten leicht zur Herstellung gewöhnlicher Kolophoniumarten verwendet werden. Bei der Lagerung erleiden die Harze chemische Veränderungen; mit der Zeit nimmt der Gehalt an Resenen und Estern zu. Temperaturerhöhung beschleunigte die Veränderungen. R. S.

Kreulen, D. J. W.-Rotterdam, **Die Temperaturempfindlichkeit von Schmieröl.** (J. Inst. Petrol. Technol. **24**, 441, 1938.)

Die Viskosität von Mineralölen ist temperaturempfindlich, d. h. sie hängt nicht nur an sich von der Temperatur ab, sondern auch von der thermischen Vorgeschichte. Dies Verhalten soll auf beigemischte Asphaltstoffe zurückzuführen sein, die Kristallisierungsvorgänge bei Temperaturänderungen durchlaufen. Es geht dies aus den Arbeiten anderer Autoren hervor, die zeigen konnten, daß asphaltfreie Destillate temperaturunempfindlich sind. Verf. teilt ausführliches Versuchsmaterial zu diesem Thema mit. Bemerkenswert ist davon vor allem der Befund, daß erhitztes Öl nach Abkühlung schneller in den Zustand der nicht erhitzten Vergleichsprobe zurückkehrt, wenn es mit Spuren dieser Probe geimpft wird (durch Eintauchen eines vorher in die Probe eingetauchten Kupferdrahtes.) H. Schfr.

Schulze, W.-Dölau, **Fabrikationsschwierigkeiten bei Türkischrotölen höheren Sulfonierungsgrades.** (Fette, Seifen **46**, 135, 1939.)

Bei der Verarbeitung von Rizinusöl zu Türkischrotölen traten oftmals Schwierigkeiten auf, wonach manche Öle sich schlecht sulfonieren ließen. Als Ursache hierfür wurde eine weitgehende Estolidbildung erkannt, die sich durch hohes Molekulargewicht bemerkbar machte. Zur Verarbeitung solcher hochmolekularer Öle empfiehlt es sich, diese erst zu verseifen, die gebildete Rizinusseife mit Säure wieder aufzuspalten und dann die reine Rizinusölfettsäure zu sulfonieren. W. G. Benkendorff.

Marcellin, A., **Viskositätserhöhung in einem abgestandenen Mineralöl.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 616, 1939.)

Läßt man eine Stahlkugel mit konstanter Anfangsgeschwindigkeit in einer horizontalen, ölbedeckten Rinne rollen, so legt sie auf einer frischen Ölschicht eine längere Strecke zurück als auf einer mehrere Stunden abgestandenen Schicht. Läßt man sie aber mehrmals über dieses abgestandene Öl rollen, so erreicht die zurückgelegte Strecke allmählich wieder die der frischen Öldecke entsprechende Länge. Erklärung: Beim Abstehen des Öls bildet sich in der Rinne eine den Ähren eines Kornfeldes vergleichbare Schicht gerichteter Ölmoleküle, die der Kugel einen Widerstand entgegensetzen, bei deren wiederholtem Passieren aber fortschreitend umgelegt werden. Schluß: Bei Viskositätsmessungen muß unbedingt angegeben werden, ob es sich um Bestimmungen an einer frisch aufgewirbelten oder an einer im Meßgerät abgestandenen Flüssigkeit handelt. P. M.

Marcellin, A., **Neue Beobachtungen über die Vermehrung der Viskosität in einem abgestandenen Mineralöl.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 777, 1938.)

Läßt man eine Stahlkugel nicht auf einer ölbedeckten Rinne (vgl. vorstehendes Referat!), sondern auf dem metallenen Boden einer ölgefüllten geneigten Wanne rollen, so wird in einem seit mehreren Stunden abgestandenen Öl ebenfalls nicht die gleiche Geschwindigkeit erreicht wie in frisch eingefülltem Öl. Mehrfache Wiederholung des Versuchs hat aber im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Rinne keine Vermehrung der Rollgeschwindigkeit zur Folge. Denn die Kugel legt unter diesen Verhältnissen die auf der Metalloberfläche aufgeschossenen Ölmolekülfäden nicht um, sondern weicht ihnen aus; in der Tat kann man beobachten, daß die Kugel keinen geraden Weg einschlägt, sondern sich im Zickzack wie zwischen unsichtbaren Hindernissen bewegt. P. M.

Chomard, E., **Die Industrie der Kumaron- und Indenharze.** (Rev. gén. Matièrs plast. **15**, 200, 1939.)

Nach Schilderung der Eigenschaften dieser Harze wird die Technik der Polymerisation und der industriellen Verarbeitung beschrieben.

Kurt Ueberreiter.

Beuerlein, P., **Der Einfluß von Aluminiumlegierungen auf die Beständigkeit von Bohrölemulsionen.** (Aluminium **21**, 213, 1939.)

Die Leichtmetallspäne bilden zusammen mit den Stahlteilchen der Werkzeugmaschine galvanische Elemente. Dadurch können die Elektrolyte so verändert werden, daß die Emulsion zerfällt. R. E. Lg.

v. Artus, F., **Kaseinfarben.** (Gelatine, Leim, Klebstoff **7**, 118, 1939.)

Es wird bedauert, daß die Malerei mit Kaseinfarbe nicht häufiger ausgeübt wird, da die Farben besonders leuchtend wirken und mehrmalige Übermalung möglich ist. Aber dabei wird auf die geringere Haltbarkeit hingewiesen. Im Außenanstrich haben die Silikatfarben die Kaseinfarben verdrängt. Eine Vereinigung beider Verfahren sollte mehr versucht werden. R. E. Lg.

Heller, H.-Berlin-Schöneberg, **Über die Raffination von Tallöl.** (Chemiker-Ztg. **63**, 77, 1939.)

Das Tallöl (Tallfettsäuren) wird bei dem Sulfatverfahren der Zellstoffgewinnung erzeugt. Nach Besprechung früherer Raffinationsverfahren, die sich auf Tallöl beziehen, das in der Seifen- und Textilindustrie Anwendung finden soll, beschreibt Verf. sein Destillationsverfahren. Das Öl wird unter starkem Vakuum kontinuierlich im Wasserdampf destilliert. Das Unverseifbare wird nicht vermehrt. Die Harzsäuren scheiden sich kristallin ab; sie lassen sich in der Seifenindustrie gebrauchen. Die Fettsäuren, das raffinierte Tallöl, sind Rohstoffe für die Lackindustrie. Sie zeigen dank ihrem Gehalt an Linol- und Linolensäuren gute Trocknungseigenschaften. Pr.

Fonrobert, E.-Wiesbaden, **Über phenolfreie öllösliche Kunstharze.** (Chemiker-Ztg. **63**, 137, 1939.)

Nachdem die Albertole sich im Lackgebiet eingeführt hatten, wurden hellere und lichtbeständige Kunstharze für diesen Zweck gesucht. Folgende Typen werden besprochen: Zyklohexanonharze, Maleinatharze, Kumaronharze, Styrolharze, Alkydharze. Pr.

Loycke, H. J.-Eberswalde, **Die entscheidende Bedeutung der Kiefernlebendharzung bei der Eigenversorgung der deutschen Wirtschaft mit Harzen.** (Chemiker-Ztg. **63**, 265, 1939.)

Die Arbeit betont die Vorzüge der Lebendharzung gegenüber der Harzgewinnung aus totem Holz. Die deutschen Balsamharze sollen von hervorragender Qualität sein. Heute wird 12 Proz. unseres Kolophoniumbedarfs im Inland erzeugt. Pr.

Schrauth, W.-Berlin, **Synthetische Fettsäuren und Seifen aus Kohle.** (Chemiker-Ztg. **63**, 274, 1939.)

Übersicht über das Arbeitsgebiet, das etwa dem Vortrag von A. Imhausen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft Stuttgart 1938 entspricht. Pr.

Kaufmann, G., W. J. Finn und R. J. Harrington-Beacon, N. Y., **Ein Miniatur-Penetrometer für die Konsistenzbestimmung von Schmierfetten.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 108, 1939.)

Das von der A. S. T. M. unter D 217—33 T empfohlene Penetrometer verlangt Probemengen von mindestens 500 g, die nicht immer verfügbar sind. Das normale Instrument läßt sich so abwandeln, daß man als Tasse zur Aufnahme einer kleinen Menge Schmierfett von nur 4 g eine zweiteilige Messingschale und als Stempel einen solchen aus Aluminium von 20 g Gewicht einbaut. Man gelangt zu Messungen gleicher Genauigkeit (3 Proz.) wie mit dem Standardgerät. Pr.

Assaf, A. G., und E. K. Gladding-Cambridge, Mass., **Die Wertminderung von Mineralöl. Ein verbesserter Grignard-Apparat.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 164, 1939.)

Ein verbesserter Grignard-Apparat nach R. G. Larsen (ebenda **10**, 195, 1938) wird beschrieben, der mittels des Grignard-Reagens die genaue quantitative Ermittlung von Verbindungstypen, wie Ketone, Ester und Peroxyde, gestattet; diese Stoffe muß man in oxydierten Erdölen anzutreffen erwarten. Pr.

Levin, H., und C. C. Towne-Beacon, N. Y., **Die Bestimmung von ungelöstem Schlamm in gebrauchten Ölen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 181, 1939.)

Die in Pentan unlösliche Substanz ergibt sich aus der Differenz der Werte an der Rohprobe und der durch einen Watteropfen filtrierten unverdünnten Probe. Die Filtration wird über Nacht in einem Heizschrank bei 65—70° ausgeführt. Pr.

Hall, F. W., H. Levin und W. A. Mc Millan, **Die Bestimmung von gelöstem Schlamm in gebrauchten Ölen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 183, 1939.)

Die entsprechende Bestimmung wird an einer durch Watte filtrierten unverdünnten Probe in einer Druckapparatur durchgeführt, wobei Pentan unter 10,5 kg/cm² durch die Probe gedrückt wird, die auf einem dicken Löschpapierpfropfen liegt. Pr.

Damerell, V. R.-Cleveland, Ohio, **Messung der Oxydation von Schmierölen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 265, 1939.)

An Stelle eines Viskosimeters verwendet Verf. Kristallisierschalen von 80 mm ⌀ bei 40 mm Höhe, die sich in einem Paraffinbad konstanter Temperatur befinden. Die Schalen tragen nahe dem oberen Rand zwei ineinander gegenüberliegende Marken in ⊥-Form. — 5 g Substanz werden eingewogen und auf Zimmertemperatur gekühlt. Nach vorheriger Benetzung wechselt man dann durch Drehung der Schale um jeweils 90° und läßt das Öl von der horizontalen Marke der einen Seite nach derjenigen der anderen Seite hin- und herfließen. Hat man diese Zeit ermittelt, so wird die Probe während bestimmter Zeit erhitzt, und dann wird der Versuch wiederholt. Bei zunehmender Oxydation wird das Öl zähflüssiger und die Meßzeit entsprechend länger. Pr.

Bhatnagar, S. S., und P. J. Ward-Lahore, **Eisessig in der Erdölraffination.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 195, 1939.)

Bhatnagar fand im Eisessig ein vorzügliches Agens für die Erdölraffination (USA. P. 2100707). Der Eisessig ermöglicht eine selektive Extraktion der unerwünschten Bestandteile sowohl des Leuchtöls als auch der Schmierölfraktionen. Es löst die harzigen Anteile und naphthenische und aromatische Bestandteile auf. Das Lösungsmittel läßt sich durch azeotrope Destillation und Wasserextraktion zurück gewinnen (0,1 Proz. Lösungsmittelverlust). Pr.

Kraybill, H. R., A. W. Kleinsmith und M. H. Thornton-Lafayette, Ind., **Zusammensetzung und Trocknungsgeschwindigkeit von Sojabohnenölen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 218, 1939.)

Die im Rohöl enthaltenen Rohphosphatide beeinflussen die Trocknungsgeschwindigkeit stark. Der Phosphatidgehalt der Rohöle schwankt erheblich. Durch Raffination entfernt man die Phosphatide. Gereinigte Öle zeigen viel größere Übereinstimmung ihrer Trocknungszeiten. Pr.

Farrington, B. B., und R. L. Humphreys-San Francisco, **Der Einfluß von Druck auf Schmierfette.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 230, 1939.)

Untersuchungen an der Presse von W. H. Herschel (Proc. A.S.T.M. **33** I, 343, 1933.)

Die Viskosität des im Fett gegenwärtigen Erdöles beeinflußt nur den anfänglichen, nicht den endgültigen Ölverlust bei Fetten gleicher Konsistenz. Druckerhöhung führt in beiden Fällen zu Ölverlusten. Die Art der dem Fett beigemischten Seife beeinflußt die durch Druck auspreßbare Ölmenge stark, wenn auch nicht ausschließlich. Pr.

Murty, N. N.-Ranchi, Brit. Indien, **Gebleichter Schellack. Faktoren die seine Lagerfähigkeit beeinflussen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit **31**, 235, 1939.)

Erstmalige Veröffentlichung bisher geheimer Vorschriften für die Bleichung und Auswaschung von Schellack. Angaben über Lagerbeständigkeit, Einfluß von Licht und Behandlung mit Antichlor. Pr.

Piper, J. D., A. G. Fleiger, C. C. Smith und N. A. Kerstein-Detroit, Mich., **Flüssige Dielektrika. Chemische, physikalische, elektrische Eigenschaften von Systemen, die Pb- oder Cu-Seifen in flüssigem Paraffin enthalten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 307, 1939.)

Es wurde zu prüfen gesucht, welche Stoffe geeignet sind, die elektrischen Eigenschaften von

Isolierölen im Dauergebrauch zu verschlechtern. Dazu wurden die verschiedensten Pb- und Cu-Seifen hergestellt und beigemengt. Die meisten Systeme, die etwa 0,15 Proz. Pb-Seife enthielten, wurden bei der Abkühlung trüb. Bei Temperaturen eben oberhalb der beginnenden Abscheidung waren niedrige Verlustwinkel und hohe Dielektrizitätskonstante zu beobachten. Einige dieser Mischungen erstarrten zu klar durchscheinenden Gelen oder Schmieren. Waren Cu-Seifen zugegen, so lagen die Verlustwinkel hoch und die Leitfähigkeiten niedrig, und zwar in allen Temperaturgebieten. Bei gemischten Seifen (Cu + Pb) waren die Verlustwinkel niedrig, Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante hoch in beschränkten Temperaturbereichen, obwohl keine Trübungen auftraten. Es ist anzunehmen, daß der Dispersitätsgrad der Seifen im Öl auf die Dielektrizitätskonstante von Einfluß sind. Pr.

Balsbaugh, J. C., und J. L. Oncley-Cambridge, Mass., **Untersuchung der Wertminderung von Isolieröl.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 318, 1939.)

Kritische Studie über die verschiedenen Prüfungsmethoden, die im einzelnen erklärt und zum Teil verbessert werden. — Die Anteile der Oxydationsprodukte und die Oxydationsgeschwindigkeiten der verschiedenen Kohlenwasserstoffe sind sehr variabel. Der Grignard-Test zeigt die sämtlichen Oxydationsprodukte und den Gehalt an aktivem H auf. Synthetische Kohlenwasserstoffe weisen viel niedrigere dielektrische Verluste auf, wenn ein gewisser Grad der Wertminderung vorliegt, als die entsprechende Gruppe natürlicher Öle. Die dielektrischen Verluste sind auf Ionenleitfähigkeit zurückzuführen. Ist in einem Öl das Verhältnis Dielektrizitätskonstante: spez. Gewicht groß, so ist mit rascher Oxydierbarkeit zu rechnen. Das Studium der Lichtdurchlässigkeit im gesamten Spektralbereich zur weiteren Erforschung gewisser Stoffe, die die Wertminderung bedingen können, wird empfohlen. Flüchtige Zersetzungsprodukte können bei öl-imprägnierten Kabeln stören. Pr.

Clark, F. M.-Pittsfield, Mass., **Die dielektrische Festigkeit von Isoliermaterial, das mit Mineralölen behandelt ist. Einfluß chemischer Faktoren.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 327, 1939.)

Die Verwendbarkeit ölimprägnierter Isolierstoffe auf Zellulosebasis hängt weitgehend davon ab, daß die zerstörenden Einflüsse der Ionisation und der Oxydation von dem verwendeten Öl ertragen werden. Der übliche Test des Erdöls auf Oxydationsbeständigkeit im Becherglas (96 Std. bei 100—115° und Bestimmung der Verlustwinkel vor- und nachher) gibt keinen sicheren Aufschluß. Das mit Öl imprägnierte Zellulosematerial selbst muß bei 75° an der Luft geprüft werden. Bei „Gulf-Coast"-Öl muß die Raffination so geleitet sein, daß ungesättigte Olefine möglichst fehlen und nur ein beschränkter Anteil (4—8 Proz.) der ursprünglich vorhandenen Aromaten vorhanden bleibt. Öllösliche Verunreinigungen können von vornherein einen zu niedrigen Verlustwinkel ergeben. Ebenso gefährlich sind Stoffe wie Stearinsäure, deren Gegenwart zunächst nicht stört, die aber nach Hochspannungsbehandlung nachträglich zu einem Zusammenbruch der dielektrischen Eigenschaften führen. Völlig gesättigte Paraffine sind keine geeigneten Dielektrika für Hochspannung. Zusatz reiner Aromaten zur Verringerung der Gasentwicklung von Ölen unter Hochspannung wird durch den etwaigen Einfluß auf die dielektrische Festigkeit beschränkt; paraffinische Seitenketten stören. (So wäre ein Zusatz von Diphenyl erlaubt, nicht aber von Dibenzyl; größere Mengen Diphenyl stören infolge ihres Auskristallisierens). Pr.

Brooks, B. T.-New York, **Synthetische organische Chemikalien aus Erdöl. Eine amerikanische Entwicklung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 515, 1939.)

Hinweis auf die industrielle Entwicklung folgender Gebiete: Glykole, synthetisches Glyzerin, Alkohole, Ketone, Alkylhalogenide, Harze und Polymerisate; polymeres Isobutylen in der Form von „Vistanex" ähnelt farblosem Kautschuk. Pr.

Van Antwerpen, F. J.-New York, **Strategische Rohstoffe.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 520, 1939.)

Übersicht über den Reichtum der in USA. gewonnenen kriegswichtigen Mineralien usw. Pr.

Schantz, J. L., und T. Marvin-Wilmington, Del., **Abfallverwertung. Landaufschließung durch die chemische Industrie.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 585, 1939.)

Die Hercules Powder Co. stellt aus gerodeten Baumstümpfen Terpene und Kolophonium her. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie.

Markewitsch, I., **Zur Charakteristik der Kolloide des wässerigen Mehlauszugs.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 625, 1937.)

Verf. untersucht die Beständigkeit der Kolloide der wässerigen Auszüge von Roggen und Weizenmehl und Gemische beider gegen den Zusatz von Alkohol und Temperaturerhöhung. Von jedem Auszug wurde nach dem Zusatz von Alkohol die entstehende Trübung und nach dem Zentrifugieren das Volumen des entstehenden Niederschlags bestimmt. Es zeigte sich, daß jene Mehle zum Backen von Brot besonders geeignet sind, deren wässeriger Auszug nach Zusatz von Alkohol eine hohe Trübung und nach dem Zentrifugieren ein kleines Niederschlagsvolumen ergibt. Auszüge aus Mischungen von Roggen- und Weizenmehl zeigten eine größere Beständigkeit als Auszüge aus einer der beiden Komponenten für sich. Die Mischung eignet sich auch zum Brotbacken besser als reines Roggen- oder Weizenmehl allein. H.

Ratschewski, F. A., **Wässerig kolloide Lösungen des Vitamins A.** (Bull. Biol. Méd. exp. URSS. **1**, 408, 1936.)

Die Leber von Schafen, die mit Grünfutter ernährt wurden, wird zermahlen und mit dem gleichen Volumen gesättigter alkoholischer Alkalilösung im Porzellanmörser zerstoßen. Den entstehenden Brei läßt man mit 3—4 Liter Alkohol pro kg Leber 12 Stunden in der Kälte stehen. Der Extrakt wird mit Petroläther verrührt und destilliertes Wasser zugesetzt. Man trocknet den Petroläther mit Na_2SO_4 und dampft im Vakuum ein. Der Rückstand wird unter CO_2 wieder in Alkohol gelöst und die Steine bei —15° ausgefroren. Man verdünnt mit wenig Wasser und entfernt den Alkohol durch Dampf. Man erhält auf diese Weise wässerige Vitamin A Lösungen, die bestem Lebertran gleichkommen. Die Lösungen sind geruch- und geschmacklos, ziemlich haltbar und leicht mit Wasser, Milch und anderen flüssigen Lebensmitteln vermischbar. H.

Weber, A. L., H. C. Mc Lean, B. F. Driggers und W. J. O'Neill, **Einfluß verschiedener Stoffe auf die Bedeckung und Adhäsion von Sprühbrühen und ihr Einfluß auf die Rückstandsentfernung von Äpfeln.** (New Jersey Agr. exp. Stat. Bull. 627, 1937.)

Klebmittel („Sticker") sind solche Zusätze zu den Brühen, die zum Pflanzenschutz verwandt werden, welche einen dickeren Auftrag und ein besseres Haften des Aufgesprühten bedingen. Einige von diesen wirken auch als Benetzungsmittel. Die Entfernung des Arseniks und Bleis von den Früchten darf dadurch allerdings nicht unmöglich gemacht werden.

Als Sticker wurden geprüft: Sommeröl-Emulsion, Milch, Bentonit mit Schwefel, Fischöl, Fischöl-Seife, sulfoniertes Rizinusöl, Bentonit allein und gefälltes Eisenhydroxyd. Die drei ersten bewährten sich bei Arsenik am besten. Für Schwefel ist Magermilchpulver am besten. R. E. Lg.

Berliner, E., **Untersuchungen über die Wirkung der Vorbereitung auf die inneren Eigenschaften des Weizenkorns.** (Mühle **1938**, Nr. 22.)

Kleberhärtung durch Hitze ist eine Eiweißdenaturierung. Sie ist weniger abhängig von der Einwirkungszeit als von der Feuchtigkeit und der Höchsttemperatur des Weizenkorns. Bei richtiger Dosierung wird die Quellfähigkeit und Elastizität des Klebers dadurch verbessert. R. E. Lg.

Berliner, E., **Über die Beziehungen zwischen Klebergehalt und Kleberbeschaffenheit im einzelnen Weizenkorn und bei den Weizenrassen.** (Mühlenlaborat. **7**, Heft 6, 1937.)

Im gesunden Korn ist der Kleber durch den ganzen Mehlkern von gleicher Beschaffenheit. Die Außenschicht erscheint nur dadurch minderwertiger, weil sie stärker verunreinigt wird. Die höhere Beimengung an enzymreichen Keimlingsteilen bewirkt stärkeren Abbau.

Es wird die Hoffnung ausgesprochen, daß es den Weizenzüchtern gelingen wird, Kleberreichtum und Klebergüte in einer Weizenart zu vereinigen. R. E. Lg.

Berliner, E., **Über die Zusammenhänge zwischen Temperatur und Zeit bei der Weizenkonditionierung.** (Mühlenlaborat. **7**, Heft 12, 1937.)

Die enzymatischen Kräfte eines Weizens lassen sich ohne gleichzeitige Kleberhärtung abschwächen, wenn man die feuchten Außenschichten kurz heftig erhitzt. R. E. Lg.

Berliner, E., **Über die Verteilung von Klebergehalt, Klebereigenschaft und diastatischer Kraft auf die verschiedenen Korngrößen des Weizens.** (Mühlenlaborat. **8**, Heft 8, 1938.)

Bei der glatten Weizensorte besitzen die Großkörner den höchsten Klebergehalt und die geringste Kleberqualität. Bei den Kleinkörnern ist es umgekehrt. Dieses gilt aber nur für gesunden Weizen. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Gardner, H. A., **Geringere Mahlarbeit durch Anreiben der Farben in der Wärme.** (Farben-Ztg. **44**, 495, 1939.)

Bei manchen Pigmenten führt ihre schlechte Benetzbarkeit durch das Bindemittel zu einem Abkreiden des Anstrichs. Eintragung der Pigmente in vorher erhitztes Bindemittel führt zu besserer Benetzung. Bei Weißfarben kann allerdings die Heißvermahlung eine geringe Vergilbung bringen. R. E. Lg.

Krüger, **Holzschutz im Braunkohlenbergbau.** (Braunkohle **38**, 167, 1939.)

Bei Vorliegen günstiger Standortsbedingungen hat sich die Holztränkung mit Stein-, Kali- und Abfallsalzen für den Braunkohlentiefbau vielfach als ausreichend erwiesen. Sie kann als Trog- oder als Kesseldrucktränkung durchgeführt werden. Das Diffusions- und das Saftverdrängungsverfahren scheiden hier aus, weil sie an frisch geschlagenem Holz im Walde vorgenommen werden müssen. Die Tränkung mit Steinkohlenteeröl wird hauptsächlich für Gleisschwellen in Tagesbetrieben vorgenommen. R. E. Lg.

Zeller, F., **Die Wirkungsweise des Massefilters gegenüber den verschiedenen Mikroorganismen des Bieres.** (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **1938**, Nr. 173.)

Während die Vorstellungen über die Wirksamkeit des Massefilters, bei dem weitgehend geklärt nur, was chemisch festzustellen war, gingen die Vorstellungen über die Zurückhaltung von Mikroorganismen noch stark auseinander. Es zeigt sich nun, daß sich Bier mit Massefilter (Enzinger-Union-Schalen-Filter) praktisch keimfrei filtrieren läßt, wenn die Filteranlage dem Trübungsgrad des Bieres entsprechend groß ist. R. E. Lg.

Knöll, H., **Über Porenweite, Struktur und Eigenschaften von Chinhydron-Kollodiummembranen.** (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Abt. I **143**, 480, 1939.)

H. Lodenkämper (ebd. **139**, 214, 1937) glaubte, mit solchen Membranen „filtrierbare Stadien" von „normalen" Tuberkelbazillen abfiltrieren zu können. Er hat sich aber in der Bestimmung der Porenweite geirrt. Diese beträgt das Zehnfache der von ihm angegebenen Weite von 0,2 bis 1,4 μ.

Diese große Porenweite ist (nach der ersten Veröffentlichung des neu errichteten Bakteriologischen Instituts der Schott-Werke in Jena) nicht auf das Chinhydron zurückzuführen, sondern auf die Verwendung wasserhaltiger Kollodiumwolle. Dadurch wurde Wasser in der Membran emulgiert. Eine ultramikroskopische Aufnahme zeigt diese Wassertröpfchen.

Bacterium prodigiosum durchwächst Membranen, die Poren von 7 μ Weite haben. R. E. Lg.

Rudolph, H., **Filtration und Vierjahresplan in der keramischen Industrie.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **20**, 200, 1939.)

Beschreibung der Flexolith-Filter, die aus Kunststoffen hergestellt sind. Die Körnchenstruktur ist ähnlich wie bei den Jenaer Glasfiltern. Das Filtermaterial ist hydrophob. Die Teilchen des Filterkuchens haben daher nicht die Neigung, durch Kapillarattraktion in die Poren der Filterunterlage eingesaugt zu werden, wie dies bei allen keramischen Filtern und bei Filtertüchern oder -papier der Fall ist. Unter sonst gleichen Bedingungen wurde ein solches Flexolithfilter neben Filtertüchern in eine Filterpresse einer großen Tonfabrik eingespannt. Nach höchstens 80 Pressungen mußten die Tücher erneuert werden; das Flexolithfilter hat 600 Pressungen hinter sich und zeigt in Beschaffenheit und Verhalten keine Veränderung auf. Der Entwässerungsgrad des Filterkuchens ist beim Flexolith etwa 5 bis 10 Proz. besser als beim Filtertuch. Die Filtergeschwindigkeit ist etwa 2—3mal so groß wie beim

Filtertuch. — Die Flexolithfilter bestehen aus einheimischen Rohstoffen erzeugten thermoplastischen Kunstharzen. Die Löslichkeit dieser in organischen Lösungsmitteln erleichtert den Einbau und erlaubt die Instandsetzung von Beschädigungen auf leichte Art. Das Material ist absolut alkalifest und weitgehend widerstandsfähig gegen HF. Pr.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Allara, E., und A. Policard, **Mikroveraschung von lipoidreichen Geweben nach dem Verfahren von Schultz-Braun.** (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales associées **126**, 1136, 1938.)

In diesen Gefrierschnitten bleibt das Lipoid erhalten und führt zu Strukturstörungen, wenn man 530° erreicht. Vorbehandlung mit Lipoidlösemitteln führt zu Schrumpfungen. Deshalb soll man die Schnitte bei möglichst niederiger Temperatur und möglichst kurz veraschen. R. E. Lg.

Küster, E., **Über Vererzungs-, insbesondere über Vergoldungserscheinungen an Pflanzenzellen.** (Z. wiss. Mikroskopie **55**, 166, 1938.)

Die Vergoldungen wurden vorgenommen mit dem Möllgaard'schen Sanochrysin, das in den Geweben unter Bildung von braunem Goldsulfid zerfällt. Platten und Rahmen wurden beobachtet, ähnlich wie sie auch bei der Vererzung mit $MnCl_2$ auftreten. Häufig zeigen sich konzentrische Ringsysteme, die nichts mit Zellstrukturen zu tun haben können, da sie sich über viele Zellen ausbreiten können. Sie werden auf rhythmische Fällung des Goldsulfids zurückgeführt. Einmal zeigt sich eine Spirale. Polarität der konzentrischen Zonen kann auftreten, wie sie Küster auch bei Modellversuchen beobachtet hatte. Auch goldpurpurfarbene Niederschläge [anderer Dispersitätsgrad?], die besonders in Membranen auftreten, können gebändert sein. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Löbering, J., und K. Ph. Jung-Innsbruck, **Die Bildung ketteneinheitlicher Polyoxymethylendihydrate und ihre Unterscheidung auf Grund der Lösungsgeschwindigkeitskonstanten. (V. Mitteilung: Die Kinetik polymerer Aldehyde.)** (Mh. Chem. **70**, 281, 1937.)

Polyoxymethylene verschiedener Kettenlänge unterscheiden sich in ihrer Lösungsgeschwindigkeit. Daher lassen sich verschiedenkettige Produkte hierdurch noch erkennen, wenn durch die Bestimmung der Endgruppen ein Unterschied nicht mehr feststellbar ist; auf diese Weise ist eine genauere Berechnung des Polymerisationsgrades in manchen Fällen noch ermöglicht. Verff. erhielten zwei Arten von Polymerisaten mit grundsätzlich verschiedenem Verhalten: 1. Durch Eindampfen hergestellte Polyoxymethylene mit unveränderlicher Lösungsgeschwindigkeit; 2. mittels Katalysatoren hergestellte Polyoxymethylene, deren Lösungsgeschwindigkeit sich erheblich herabsetzen ließ. Nach Ansicht Staudingers bilden sich hochmolekulare Polyoxymethylene aus Formaldehydlösung mit Katalysatoren in einer topochemischen Reaktion, wobei das Wachstum der Kristallite und der Polyoxymethylene einander parallel laufen. Verff. nehmen dagegen an, daß der Polymerisationsvorgang in Lösung stattfindet und sich erst die fertigen Polyoxymethylenmoleküle abscheiden. Diese Abscheidung erfolgt dann, wenn das Löslichkeitsprodukt der bestimmten erzeugten Ketten durch die Versuchsbedingungen, also Temperatur, Katalysator und Konzentration erreicht wird. Die Versuche lassen sich durch folgendes Schema deuten:

$M \rightleftarrows P \rightleftarrows A$ (M = Monomeres, P = gelöstes Polymeres, A = ausgefallenes Polymeres).

Wenn ein Polymerisat unbeständig ist, so nehmen die Verff. an, daß ein Gemisch von kürzeren und längeren Ketten vorliegt, welche beim Trocknungsprozeß fraktioniert verdampfen, so daß sich allmählich längere Ketten anreichern. Produkte mit konstanter Lösungsgeschwindigkeit sollten daher ketteneinheitlich sein.

Durch geeignete Variation der Versuchsbedingungen in Abhängigkeit von Temperatur, Katalysator und Konzentration gelang es, Stoffe konstanter Lösungsgeschwindigkeit und damit nach Ansicht der Verff. ketteneinheitliche Produkte darzustellen.

Kurt Ueberreiter.

Randolph, A. F., **Die Eigenschaften eines ideal plastischen Körpers.** (Symposium on Plastics, **1938**, 1, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Arlington, N. J., Original: Englisch.)

Die vom Standpunkt des Technikers wichtigen Eigenschaften der plastischen Massen werden herausgearbeitet. Zwei Tabellen zeigen die physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe einerseits und ihre Anwendungsgebiete andererseits. Ein theoretisch idealer Kunststoff, d. h. eine Kombination sämtlicher gewünschter Eigenschaften ist nicht möglich, es gelingt immer nur einige der erforderlichen Qualitäten zu vereinigen. Kurt Ueberreiter.

Hanstock, R. F., **Plastizität.** (Chemistry and Industry **57**, 1214—1222, 1938, Teddington, Paint Research Station, Original: Englisch.)

Es werden die mechanischen Eigenschaften idealer fester Körper erörtert und denen der Flüssigkeiten gegenübergestellt. Der besondere Einfluß der Zeit wird betrachtet: Die kurzzeitige Anwendung einer deformierenden Kraft führt nur zu einer völlig reversiblen elastischen Veränderung, während langwirkende Kräfte ein Gleiten innerhalb des Gefüges verursachen, so daß auf diese Weise nach Aufhören der Kraft eine irreversible Dehnung der Probe zurückbleibt.

Um eine allgemein diskutierbare Basis zu schaffen, fordert der Verf. bei praktischen Festigkeitsmessungen 1. eine wirksame Kraft von stets gleicher Größenordnung, 2. eine Konstanthaltung dieser Kraft [was z. B. bei Belastungen von Probestreifen infolge der durch die Dehnung bewirkten Querschnittsveränderung apparative Schwierigkeiten bereitet]. Als 3. Punkt müßte eigentlich die Feststellung der Temperaturabhängigkeit hinzugefügt werden.

Die Besprechung der mechanischen Eigenschaften von idealen Flüssigkeiten führt zur Erörterung der verschiedenen Viskositätsformeln, die den empirisch gefundenen Abhängigkeiten gerecht zu werden versuchen. Die Erscheinung der Thixotropie wird kurz erläutert.

Ein besonderer Abschnitt behandelt den Einfluß der Temperatur. Hier wird die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Eigenschaften eines kristallinen der eines glasigen Körpers gegenübergestellt. Allerdings wird die für viele Erscheinungen bei Kunstharzen und ähnlichen Stoffen den Schlüssel liefernde Betrachtung des glasig amorphen Zustandes wenig hervorgehoben. Die Auffassung der Gläser als Flüssigkeiten mit außerordentlich hoher Relaxationszeit

(oder sehr verschiedener, z. B. Kautschuk, siehe W. Kuhn, Angew. Chem. **52**, 289, 1939) bietet eine gute Handhabe zur Erklärung der Abhängigkeit der Eigenschaften organischer Kunstharze von ihrer thermischen und mechanischen Vorgeschichte.

An Hand einer Darstellung der Energieverhältnisse zwischen 2 Atomen wird vom Verf. weiterhin der Fließmechanismus besprochen. Die praktische Anwendung all dieser Anschauungen auf den Farbtechniker betreffende Fragen wird vorgenommen.

Kurt Ueberreiter.

Brother, G. H.-Urbana, Ill., **Plastische Materialien aus landwirtschaftlichen Produkten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 145, 1939.)

Nach einer Einleitung über die Herstellung plastischer Stoffe aus Cellulose, Kasein und Zein (dem Prolamin des Maises) wird über die Arbeiten auf dem Gebiet des Sojabohneneiweißes berichtet. Bakelit kann unter Zusatz von Holzmehl und Sojaeiweiß hergestellt werden. Sojaeiweiß kann aber auch unmittelbar zu einem plastischen Stoff verarbeitet werden. Bei vermindertem Wassergehalt besitzt Sojaeiweiß — wie Zein — einen erheblichen plastischen Fluß. Nach Härtung mit Formaldehyd wird Sojaeiweiß thermoplastisch (ähnlich steht es, wenn auch in geringerem Grade, um Kasein). Das so behandelte Sojaeiweiß ist das Ausgangsprodukt für formbare Kunststoffe. Die Plastifizierung erfolgt durch Zusatz mehrwertiger Alkohole. Die Wasserabsorption wird durch Oleanolsäure oder Aluminiumstearat herabgemindert. Es läßt sich gemeinsam verarbeiten mit Phenol-Formaldehyd- und Harnstoff-Formaldehyd-Kunstharzen.

Pr.

Bücherbesprechungen.

Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Von Ulick R. Evans, Kings College, Cambridge. Ins Deutsche übertragen und mit einigen Ergänzungen versehen von E. Pietsch. XXXIII und 742 Seiten mit 94 Abbildungen. (Berlin 1939, Verlag von Julius Springer.) Preis brosch. RM 54.—, geb. RM 56.70.

Trotz des umfangreichen Werkes von E. Rabald, der Monographie von J. W. Müller und anderer Zusammenfassungen kann das Erscheinen des vorliegenden stattlichen Bandes willkommen geheißen werden. Evans ist nicht nur der beste britische Kenner des Gebietes, sondern hat selbst so wichtige und auch experimentell interessante Beiträge zum Korrosionsproblem geliefert, daß schon die Zusammenfassung der Evans'schen Arbeiten allein für alle Interessenten von Wert gewesen wäre. Im vorliegenden Buche erhält der Leser zu der Darstellung der eigenen experimentellen und theoretischen Ergebnisse hinzu noch eine praktisch vollständige Zusammenfassung besonders des britischen und amerikanischen Schrifttums auf diesem Gebiet. Es ist aber bekannt, mit wie großer Intensität und auch mit wie ausgezeichneten experimentellen Mitteln die ausländischen Fachgenossen gerade dieses Gebiet bearbeiten. Der Verfasser spricht von etwa 1700 Autoren, wobei allerdings auch die nichtbritischen mitgezählt sind. Schon die umfangreichen Literaturzitate machen das Buch als Nachschlagewerk z. B. für jede intensivere Forschungsarbeit auf diesem Gebiete äußerst wertvoll.

Aber nicht nur der Korrosionschemiker selbst, sondern der Physikochemiker überhaupt, und nicht zum wenigsten der Grenzschicht- und Filmforscher findet eine Fülle höchst interessanter Tatsachen und Gesichtspunkte im vorliegenden Buch. Die Leser der Kolloid-Z. und der Kolloid-Beih. werden sich einiger Arbeiten von Evans erinnern, die unmittelbar unser Interesse hervorriefen, z. B. der schönen Arbeit über Farben und Durchmesser von Oxydfilmen in Kolloid-Z. **69**, 129 (1934). Im vorliegenden Buch hat gleich das zweite umfangreiche Kapitel den Gesamttitel: Filme. Es enthält wohl die vollständigste Zusammenfassung der Eigenschaften von auf Metallen entstehenden Filmen, die es bisher gibt. In einem Anhang wird nochmals ausführlich auf die Messung der Filmdicken auf optischem Wege eingegangen. Ganz ähnlich interessant für die Leser vorliegender Zeitschrift ist auch das 12. Kapitel: Einfluß von Kontakten und Rissen. Aber auch in den anderen Kapiteln finden sich auf Schritt und Tritt Erscheinungen beschrieben — etwa auf S. 693, wo der Nachweis „nadelförmiger Löcher" behandelt wird — die allerstärkste Resonanz bei jedem Grenzschichtforscher hervorrufen müssen. Man kann sich ohne weiteres in dem umfangreichen Werke viele Abende hindurch festlesen.

Der Übersetzer hat selbstverständlich die deutsche Übertragung nicht nur in jeder Beziehung einwandfrei durchgeführt, sondern hat mit Zustimmung des Autors auch selbst noch verschiedene Ergänzungen und Zusätze eingefügt.

Das Buch von Evans gehört zu den Büchern, die das Lebenswerk eines überaus intensiven Forschers zusammenfassen. Schon aus diesem Grunde nimmt es eine besondere Stellung ein.

Wo. Ostwald (Leipzig).

Textilhilfsmittel, ihre Chemie, Kolloidchemie und Anwendung. Von Dr. phil., Dipl.-Ing. August Chwala. Mit einem Beitrag von Prof. Dr. Robert Haller. XIV, 475 Seiten mit 150 Abbildungen. (Wien 1939, Verlag von Julius Springer.) Preis brosch. RM 42,—, geb. RM 45,—.

Der Verfasser ist den Lesern der Kolloid-Z. wohlbekannt als einer der besten Kenner des Gebietes der „Zerkleinerungschemie". Vorliegendes Buch zeigt ihn als ausgezeichneten Kenner eines weiteren Gebietes der angewandten Kolloidchemie. Das Buch ist äußerst willkommen, da es wohl zum ersten Male über das Gebiet der neueren Textilhilfsmittel, wie es sich etwa im letzten Jahrzehnt in ganz erstaunlichem Umfang entwickelt hat, einen zusammenfassenden Überblick gibt. Man merkt überall nicht nur die eingehende praktische Kenntnis des Verfassers, sondern der Berichterstatter findet auch die Objektivität und die nur auf Grund sehr genauer, kritischer Kenntnis mögliche wissenschaftliche Behandlung des Stoffes sehr bemerkenswert. Im Gegensatz zu dem bekannten Buch von Valkó, in dem gelegentlich die praktischen Probleme zurücktreten gegenüber der Theorie, wird hier die Theorie immer nur so weit geschildert, als sie für das Verständnis der Erscheinung und des technischen Effektes von unmittelbarem Nutzen erscheint; eine sehr weise Selbstbeschränkung, welche die Konzentration des Buches wesentlich erhöht.

Auch das einleitende Kapitel von R. Haller, ebenfalls den Lesern wohlbekannt durch zahlreiche wichtige, nach der Meinung des Berichterstatters noch keineswegs genügend hoch eingeschätzte Arbeiten in vorliegender Zeitschrift, ist selbstverständlich ausgezeichnet.

Ein sehr gutes Buch, das zweifellos auch ohne jede Empfehlung Anklang finden und seinen Weg machen wird. Wo. Ostwald (Leipzig).

Physiko-chemische Medizin nach Heinrich Schade. Von Prof. Dr. C. Häbler. VII, 224 Seiten mit 102 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1939, Theodor Steinkopff.) Preis geh. RM 13.—, geb. RM 14.20.

Der Titel zeigt schon an, daß der Schade-Schüler sich auf die Wiedergabe und den Ausbau der Lehren seines Meisters beschränkt. Das Buch ist ein ausgezeichneter Ersatz für das, was Schade selbst geschrieben haben würde, wenn er noch lebte. Bei dieser Beschränkung werden nicht all die Widerstände angeführt, welche Schade's Auffassungen, besonders die der Entzündung, gefunden hatten. Wer diese kennenlernen will, findet sie in G. Herxheimer's „Krankheitslehre der Gegenwart" (Dresden und Leipzig 1927).

Daß der Übergang zu Schade besonders vielen Pathologen wie der Wechsel eines Glaubensbekenntnisses vorkommen mußte, ergibt sich aus der Gegenüberstellung einiger Begriffsbestimmungen. Der große Pathologe L. Aschoff erklärte: „Der Ausdruck Entzündung kann, wenn man ihn für die Biologie retten will, nur dann erhalten bleiben, wenn man Entzündung überhaupt mit Reaktion gleichsetzt." (Dabei ist die erste Silbe bei Reaktion zu betonen, also Gegenarbeit des Körpers gegen die Schädigung durch das Entzündungserregende.) Ähnlich bei den Pharmakologen H. H. Meyer und R. Gottlieb: „Reaktion geschädigter Gewebe zur Abgrenzung und Entfernung der Schädlichkeit und der vernichteten Gewebebestandteile, sowie zum Ersatz des Verlorenen." — Dieses Teleologische fehlt bei Schade (Häbler) vollkommen: „Die Entzündung ist die Gesamtheit der Folgeerscheinungen einer örtlichen Stoffwechselsteigerung von der Stärke, daß sie die Leistungsfähigkeit des Mesenchyms überschreitet." — Das ist die neue Sprache in der Pathologie, die auch von Wo. Ostwald schon lange als notwendig empfunden worden war.

Wenn die früheren Angriffe sich hauptsächlich auf die Reihenfolge der Ereignisse im entzündeten Gewebe zuspitzten, so ist darauf hinzuweisen, daß eine solche Reihe, die in einem Fall zutrifft, nicht für andere gültig ist. Auch kommt es sehr darauf an, in welchem Zustand sich dieser und jener Gewebeanteil vorher befand. Die Pharmakologen wissen, wie sehr verschieden gesunde und kranke Gewebsteile auf das gleiche Gift oder Heilmittel ansprechen.

Schade sagt nichts Teleologisches, weil es nicht in die physikalische Chemie gehört. Aber der Arzt, der sein Buch liest, braucht damit nicht grundsätzlich auf diese altgewohnte Einstellung zu verzichten. Er kann sich damit eine Brücke schaffen zwischen zwei nur scheinbar grundsätzlichen Gegensätzen: Es ist einerseits bekannt, daß man mit Gaben von HCl oder von $CaCl_2$ oder NH_4Cl (die säuernd wirken) die Entzündungsbereitschaft des Organismus herabsetzt. Anderseits ist aber die (lokale) Säuerung zeitweise fast das Wesentlichste im Entzündungsverlauf. Die andere Schule hat nicht unrecht, wenn sie darin einen Teil der Heilungsvorgänge erblickt. Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, daß der Organismus es mit seinen sogenannten Gegenmaßregeln oft sehr übertreibt. Solche Säuerung kann demnach auch Unangenehmes bringen.

Auf Schade's Lehren von der Isoonkie und ihre Regelung, der Onkodynamik der Kapillaren usw., die Häbler gut lesbar bringt, sind die anderen schon eher eingegangen.

Die Konkrementbildung ist aus einer schwer zugänglichen amerikanischen Arbeit von Schade übernommen (s. Schade, Konkremente Kolloid-Beih. **46**, Heft 9—12 [1937]). Besonders ausführlich werden die Modellversuche von rhythmischen Niederschlagsbildungen bei Diffusionen in Gallerten beschrieben — um zu zeigen, daß der geschichtete Aufbau der Konkretionen auf eine andere Weise zustande kommt. Dieses appositionelle Wachstum habe ich selber(Kolloid-Z. **12**, 267, 1913) ebenfalls betont.

Auch die Abschnitte über Infektion, Magen- und Darmkrankheiten, Nieren- und Nervenkrankheiten lassen erkennen, daß hier eine Durchdringung der Medizin mit Schade'schen Gedanken notwendig war. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum. Von Prof. Dr. Georg Wiegner. Zweite neubearbeitete Auflage von Prof. Dr. H. Pallmann, Vorstand des Agrikulturchemischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. XIX, 389 Seiten mit 47 Textabbildungen. (Berlin 1938, Verlag von Gebrüder Borntraeger.) Preis geb. RM 19.20.

Das Buch ist in erster Linie für den Gebrauch der an Hochschulen studierenden Landwirte bestimmt. Nach gewichts- und maßanalytischen Vorübungen bietet es zahlreiche Aufgaben zur Untersuchung künstlicher Düngemittel, zur physikalischen und chemischen Bodenuntersuchung und zur Untersuchung von Futtermitteln, von Milch und Milchprodukten, Wein, Obstwein und Most.

Jeder Aufgabengruppe sind einführende Erörterungen vorausgeschickt worden. Am Schluß der einzelnen Abschnitte findet man ausführliche Angaben über die praktische Verwertbarkeit der Resultate.

Die neue Auflage bringt sehr wichtige Ergänzungen. Vor allem gibt sie erschöpfende Auskunft über die modernen kolorimetrischen und elektrometrischen p_H-Bestimmungsmethoden. Der Abschnitt über die mechanische Bodenanalyse (Korngrößenbestimmungsverfahren) wurde durch Aufnahme der Pipettmethode ergänzt. Zur quantitativen Bestimmung der organischen Bodensubstanz durch Naßverbrennung hat der Neubearbeiter ein verbessertes Verfahren vorgeschlagen.

Auswahl und Anordnung des Stoffes sind methodisch meisterhaft durchdacht. Jeder Arbeitsvorgang wird klar und erschöpfend beschrieben. Da die gewichts- und maßanalytischen Vorübungen und die physikalischen und chemischen Bodenuntersuchungen einen sehr breiten Raum einnehmen, kann das Buch auch dem Studierenden der Forstwissenschaft ein willkommener Ratgeber sein. Darüber hinaus bietet es jedem, der sich für agrikulturchemische und allgemein bodenkundliche Laboratoriumsmethoden interessiert, eine Fülle wertvoller Anregungen.

W. Laatsch (Halle a. d. S.)

Zusammenhang zwischen kolloidchemischen sowie bodenphysikalischen Kennziffern bindiger Böden und Frostwirkung. Von K. Endell, W. Loos und H. Breth. 55 Seiten mit 24 Abbildungen im Text und 3 Tafeln. (Berlin 1939, Volk und Reich Verlag.) Preis RM 1.75.

Kurt Endell hatte vor 5 Jahren begonnen, die getrennt von einander entstandenen Erfahrungen der Chemiker, Mineralogen, Bodenkundler und Keramiker

über die Tone zu einer Einheit zu verschmelzen. Das wird hier fortgesetzt.

Die Lehren von K. v. Terzaghi hatten sich gut bewährt bei unbindigen, also überwiegend sandigen Böden. Beim Übergang zu bindigen, also tonhaltigen Böden traten aber große Schwierigkeiten auf. Bei Berücksichtigung der kolloidchemischen Eigenschaften der Tone verschwinden diese. Es war falsch, die Teilchengröße zu sehr in den Vordergrund zu schieben. Das zeigt sich an folgenden Wasserbindungsfähigkeiten von gleich großen ($< 2\,\mu$) Teilchen:

Na-Bentonit	600 bis 700 Proz.
Ca-Bentonit	200 bis 300 Proz.
Kaolin	90 Proz.
Quarzmehl	29 Proz.

Die Menge der an der Oberfläche der Bentonitteilchen adsorptiv gebundenen, austauschfähigen Kationen, welche die Wasserbindung sehr stark beeinflussen, ist sehr viel größer als beim Kaolin und Quarz. Die verschiedenen Kationen haben verschiedenes Wasserbindungsvermögen. Damit lassen sich die bodenphysikalischen Eigenschaften wie Quellung, Winkel der inneren Reibung usw. in Zusammenhang bringen. [Es sollte dabei doch nicht unberücksichtigt bleiben, daß dem Ton Blättchenform zugeschrieben wird. In der Dicke hätten diese $^1/_{10}$ der Ausdehnung wie in den anderen Richtungen. Für das Quarzmehl trifft das nicht zu.]

Die Abdichtung eines Bodens gegen Wasser nimmt stark zu beim Ansteigen des quellfähigen Bentonits. 10 Proz. desselben zu feinstem Quarz setzt die Durchlässigkeit um 4 Zehnerpotenzen herab. — Sehr wertvoll sind auch die Folgerungen, die aus dem kolloidchemischen Verhalten für die Frostgefährdung der Böden gezogen wird.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.)

Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. Von A. Beythien. 2. völlig neubearbeitete Auflage. XXIV, 602 Seiten mit 15 Abbildungen im Text. (Dresden und Leipzig 1939, Th. Steinkopff.) Preis brosch. RM 38.—, geb. RM 40.—.

Die 1. Auflage des „Laboratoriumsbuches für den Lebensmittelchemiker" von Beythien, die im Jahre 1930 erschien, war ein unentbehrliches Hilfsmittel für den praktischen Lebensmittelchemiker geworden. In glücklicher Weise waren die wirklich erprobten Untersuchungsverfahren verarbeitet und die Ergebnisse wissenschaftlicher Arbeit der vorangegangenen 15 Jahre gebührend berücksichtigt. In den folgenden 9 Jahren sind theoretisch wie experimentell in intensiver Arbeit viele neue Erfahrungen gesammelt worden, die zu bemerkenswerten Fortschritten führten. Die Verarbeitung dieses großen Tatsachenmaterials hat es naturgemäß mit sich gebracht, daß die jetzt vorliegende 2. Auflage verbessert, ergänzt und in einigen Teilen umgearbeitet werden mußte. Es ist zu begrüßen, daß dabei das Buch in seinen bewährten Grundzügen unverändert und der einheitliche Guß des Werkes gewahrt blieb.

Das Buch vermittelt kurz und präzis die im Laboratorium erprobten Verfahren zur Untersuchung aller wichtigeren Lebensmittel und bezeugt die große Laboratoriumserfahrung des Verfassers. Behandelt werden: Fleisch und Fleischwaren, Fischwaren, Eier und Eikonserven, Milch, Milchkonserven und Milchprodukte, Speisefette und Speiseöle, Getreidekörner und Leguminosensamen, Mehl und Mehlerzeugnisse, Preßhefe, Gemüse, Obst und Obsterzeugnisse, Honig Zucker und Zuckerwaren, künstliche Süßstoffe, Bier, Wein, Branntwein, Essig und Essigessenz, Gewürze, Kaffee, Tee, Kakao und Schokolade, Tabak, ferner Wasser, Luft, Bedarfsgegenstände sowie die Ausmittelung von Giften.

Eine Reihe von kleineren Wünschen und Verbesserungsvorschlägen, die Ref. vorzubringen hätte, sollen nicht hier erörtert, sondern mit dem Verfasser persönlich besprochen werden.

Bei den gegebenen Vorschriften sind die einschlägigen neuesten Verordnungen des Lebensmittelgesetzes berücksichtigt und die Ausführungen über die rechtliche Beurteilung der neueren Rechtsprechung angepaßt. Ferner sind Hinweise gegeben, auf welche Arten der Verfälschung und Zersetzung bei der amtlichen Lebensmittelkontrolle besonders zu achten ist.

Der „Beythien" in seiner Neuauflage wird zweifellos seinen bevorzugten Platz in den lebensmittelchemischen Laboratorien auch weiterhin behaupten und zu den alten Freunden noch neue hinzugewinnen. Eine Reihe von Untersuchungsverfahren wird auch das besondere Interesse der Kolloidchemiker finden.

R. Dietzel (Erlangen).

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Von E. Abderhalden. Abt. IV, Teil 1/2, Heft 10. Schluß. Lfg. 451. Seite 2405—2610. (Berlin 1936, Urban & Schwarzenberg.) Preis RM 13.—.

In der vorliegenden Lieferung, welche den 2. Band über Methoden der Fermentforschung zum Abschluß bringt, behandelt F. Ehrlich die Pektinfermente verschiedener Herkunft, ihre Darstellung, Wirkungsweise, sowie die technische Anwendung. Der Beitrag von M. Kunitz und J. H. Northrop „Die Isolierung von kristallisiertem Trypsinogen und dessen Umwandlung in kristallisiertes Trypsin" ist im wesentlichen als Ergänzung des in einer früheren Lieferung enthaltenen Beitrages über kristallisierte Proteasen aufzufassen; die Darstellung beschränkt sich auf das rein Methodische und hätte im Hinblick auf die Bedeutung des Themas wohl etwas ausführlicher gehalten sein können. Besonders wertvoll ist das Kapitel von Th. Sabalitschka über Amylase, das einen im Jahre 1931 erschienenen ausführlichen Beitrag des gleichen Autors in wünschenswerter Weise ergänzt. Es behandelt zusammenfassend die zahlreichen und zum Teil weit zerstreuten Arbeiten über pflanzliche und tierische Amylasen, die im Laufe der letzten Jahre erschienen sind, insbesondere die eigentümlichen Löslichkeits- und Aktivierungsverhältnisse, wie sie einerseits bei den Amylasen der Getreidearten, anderseits bei den Amylasen der Leukozyten angetroffen worden sind, ferner die Methoden zur Trennung der α- und β-Amylasen und zur Messung ihrer Wirkung. E. Abderhalden berichtet über Vereinfachungen der Methodik des Nachweises von Abwehrproteinasewirkungen, insbesondere im Harn, wobei die Fehlerquellen, die bei der Anwendung der Methodik zu beachten sind, eingehend und sorgfältig diskutiert werden. Die Lieferung enthält außerdem Sachregister und Inhaltsverzeichnis des Bandes.

W. Graßmann (Dresden).

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Januar 1940

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Die Mitgliedsbeiträge für 1940

sind jetzt fällig. Sie betragen wiederum

RM 3.— für Einzelmitglieder,
„ 1.50 für nichtpromovierte Studenten und akademische Assistenten,
„ 10.— für Firmen und Institute.

Wir bitten um alsbaldige Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 34760.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32. Nach Eingang des Beitrages wird die quittierte Mitgliedskarte zugesandt.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben, also noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1939 sind, bitten wir, diesen jetzt sofor tmit auszugleichen.

Beiträge, die nicht umgehend am Anfang des Jahres 1940 eingehen, werden zuzüglich Spesen durch Postnachnahme eingezogen. —

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder auch darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets unverzüglich mitzuteilen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und D. Balarew:

Kolarow, Dr. N., Sofia, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Tagesnachrichten

Berlin: Prof. Dr. h. c. K. Becker, General der Art. im Oberkommando des Heeres, Berlin, Leiter des Heereswaffen-Amts, Ordinarius für Wehrtechnik, Physik und Ballistik an der Technischen Hochschule Berlin und Dekan ebenderselben Wehrtechnischen Fakultät, Senator der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Mitglied der Preuß. Akademie der Wissenschaften zu Berlin und Präsident des Reichsforschungsrates, feierte am 14. Dezember 1939 seinen 60. Geburtstag.

Dr.-Ing. habil. D. Beischer wurde zum Dozenten für Physikalische Chemie an der Universität Berlin ernannt.

Dr. phil. habil. H. Beyer, Universität Berlin, wurde zum Dozenten für Chemie ernannt.

Prof. Dr. Heinrich Mallison wurde zum a. o. Prof. für das Fach Chemie und Technologie des Steinkohlenteers und der Asphalte an der Technischen Hochschule ernannt.

Bonn. Dr. M. Freiherr von Stackelberg, n. b. a. o. Prof., wurde zum außerplanmäßigen Prof. für Physikalische Chemie ernannt.

Der n. b. a. o. Prof. Dr. G. Pfeiffer wurde zum a. o. Prof. der Physiologischen Chemie in der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität ernannt.

Dr. F. Wever, n. b. a. o. Prof. (Physik der Metalle und Metallegierungen), wurde zum außerplanmäßigen Prof. für angewandte Physik ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Breslau. Honorar-Prof. Dr. O. Krause, Vorstand des Keramischen Institutes der Technischen Hochschule Breslau, wurde zum außerplanmäßigen Prof. für Keramik ernannt.

Darmstadt. Dr. H. Stintzing, n. b. a. o. Prof. (Physikalische und Photochemie), wurde zum außerplanmäßigen Prof. ernannt.

Gießen. Dr. rer. nat. habil. Erwin Fünfer wurde unter Zuweisung an die Philosophische Fakultät zum Dozenten für Physik ernannt.

Graz. Doz. Dr. med. G. Weyrich, Prag, wurde zum a. o. Prof. für Gerichtliche Medizin an der Universität Graz ernannt.

Hamburg. Reg.-Rat Dr. F. Edler von Neureiter, n. b. a. o. Prof. für gerichtliche Medizin an der Universität Berlin, Referent im Reichsgesundheitsamt, wurde unter Ernennung zum o. Prof. in der Medizinischen Fakultät der Universität Hamburg der Lehrstuhl für Gerichtliche Medizin übertragen.

Hannover. Dr. W. Geilmann, n. b. a. o. Prof., wurde zum außerplanmäßigen Prof. ernannt mit der Verpflichtung, an der Technischen Hochschule die Anorganische Chemie zu vertreten.

Heidelberg. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. agr. h. c. Paul Alwin Mittasch, vom 1. März 1904 bis 31. Dezember 1933 Direktor der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Oppau, beging am 27. Dezember 1939 seinen 70. Geburtstag.

Dem n. b. a. o. Prof. Dr. Otto Schmidt wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. in der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der Lehrstuhl für Organische Chemie übertragen.

Kiel. Dozent Dr. Erwin Bumm wurde unter Aufrechterhaltung seiner Lehrbefugnis für Chemie zum Dozenten neuer Ordnung ernannt.

Leipzig. Prof. Wo. Ostwald hielt auf Einladung verschiedener wissenschaftlicher Organisationen 7 Vorträge in Laibach, Budapest, Bukarest und Klausenburg. In Bukarest wurde ihm anläßlich seines Vortrages die Ehrenmedaille der Rumänischen Chemischen Gesellschaft überreicht.

Dozent Dr. H. Bredereck (Organische Chemie), wurde zum außerplanmäßigen Prof. für Chemie ernannt.

Der a. o. Prof. für Chemische Technologie Dr. Johannes Scheiber beging am 24. Dezember 1939 seinen 60. Geburtstag.

München. Dr. Ludwig Kalb, a. o. Prof. für Chemie, vollendete am 17. Dezember 1939 sein 60. Lebensjahr.

Prof. Dr. G. Scheibe, Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule, wurde die Silberne Medaille der Deutschen Photographischen Gesellschaft in Wien verliehen für seine Verdienste um die Erforschung der Sensibilisierungsfarbstoffe.

Prag. Dr. Franz Wenzel, Prof. für Organische Chemie in Prag, ist verstorben.

Sofia. Prof. Dr. I. N. Stranski, Direktor des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität, wurde anläßlich seines Vortrages „Über Wachstumserscheinungen an Cd-Einkristallen und deren Bedeutung für die Ermittlung der zwischen den Gitteratomen wirksamen Kräfte" vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 25. November 1939 die Hofmann-Plakette verliehen.

Kolloidchemie der Stärke

Von
Prof. Dr. **M. Samec,** Ljubljana-Jugoslavien

XX, 509 Seiten, mit 51 Abb. und 286 Tab. (1927) RM 27.—, in Leinen geb. RM 28.80

(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Band 2, herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig)

Ergänzungsband in Vorbereitung: Erscheint demnächst

Der Plan dieses Handbuches, die „wertbeständigen" experimentellen Resultate gegenüber den Theorien in den Vordergrund zu bringen, wird hier völlig erreicht. Referent konnte gelegentlich von Arbeiten auf diesem Gebiete feststellen, daß mit der Darstellung aus der Feder Samecs tatsächlich nicht nur der schnelle Zugang zur Literatur der Stärke gegeben, sondern auch der wesentliche Teil der Literatur so dargestellt ist, daß man in vielen Fällen ohne die Originalliteratur auskommt. Samec selbst hat sich in zahlreichen Arbeiten experimentell mit Erfolg um die Aufklärung der Kolloidnatur der Stärke bemüht; diesem Umstand verdankt es das Buch, daß es nicht lediglich Literatursammlung ist, sondern eine bei der Schwierigkeit des Stoffes sehr übersichtliche und vor allem kritische Darstellung. ***Zeitschrift f. Physikalische Chemie***

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF DRESDEN UND LEIPZIG

Verleger: Akad. Verlagsgesellschaft, m. b. H., Leipzig — David Nutt, London — G. E. Stechert & Co., New York — Félix Alcan, Paris — Nicola Zanichelli, Bologna — Ruiz Hermanos, Madrid — Friedrich Kilian's Nachf., Budapest — F. Rouge & Cie., Lausanne — The Maruzen Company, Tokyo

1940 „SCIENTIA" 34 Jahr

Internationale Zeitschrift für Wissenschaftliche Synthese

Erscheint monatlich (jedes Heft 100 bis 120 Seiten)

Schriftleiter: **G. B. Bonino - F. Bottazzi - G. Bruni - A. Palatini**
Generalsekretär: **Dokt. Paolo Bonetti**

ist die einzige Zeitschrift mit einem wahrhaft internationalen Mitarbeiterstab;

ist die einzige Zeitschrift für Synthese und Vereinheitlichung des Wissens, die in ihren Beiträgen die neuesten und wesentlichsten Probleme aller Wissensgebiete behandelt: von der wissenschaftlichen Philosophie, Geschichte der Wissenschaften, dem wissenschaftlichen Unterricht und Fortschritt, der Mathematik, Astronomie, Geologie, Physik, Chemie, Biologie und Physiologie, bis zur Psychologie, der Religionsgeschichte, Anthropologie, den Sprachwissenschaften usw.: sie bringt Abhandlungen, die mitunter die Bedeutung von wissenschaftlichen Untersuchungen haben, wie z. B. über den Beitrag der einzelnen Völker zum Fortschritt der Wissenschaften, über Determinismus, wichtige physikalische und chemische Probleme wie die Relativitätstheorie, Atom- und Strahlungsphysik und Vitalismus. „Scientia" unterrichtet über alle wichtigen Probleme, die die wissenschaftlichen und geistigen Kreise in der ganzen Welt bewegen.

ist die einzige Zeitschrift die sich rühmen kann, unter ihren Mitarbeitern die berühmtesten Gelehrten in der ganzen Welt zu besitzen.

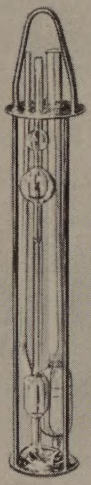
Die Artikel werden in der Sprache ihrer Verfasser veröffentlicht und **in jedem Hefte befindet sich ein Supplement, das die französische Uebersetzung aller nichtfranzösischen Artikel enthalt. Die Zeitschrift ist also auch denjenigen, die nur die französische Sprache kennen, vollständig zugänglich.** (*Verlangen Sie vom Generalsekretär der «Scientia»* in Mailand *ein Probeheft unentgeltlich, unter Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken zur Deckung der Versandspesen.*)

ABONNEMENTSPREIS: Deutschland RM 30.—

Besonders niedrige Preise f. Abonnements auf mehrere Jahre

Auskünfte bei **„SCIENTIA"** Via A. De Togni, 23 Mailand (Italien)

JENA^er GLAS



Ubbelohde-Viskosimeter
mit hängendem Kugelniveau
ein neues Kapillar-Viskosimeter

Sehr einfache Handhabung
Hohe Meßgenauigkeit (± 0,1%)

SCHOTT & GEN. JENA

Verlangen Sie Druckschrift 5817 und ausführliche Beschreibung 5818 vom
JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Quellstoff Dr. Klopfer

Pulverform, hochquellbar, geeignet als Sprengmittel für Tabletten, zur Herstellung fettfreier Salbengrundlagen, für Emulgierungszwecke, zum Gelieren, zur Bereitung pastenförmiger Präparate (Täuschnahrungsmittel), zum Verfestigen von flüssigen Substanzen zu pulver- oder krümelförmiger Beschaffenheit.

Wissenschaftliche Literatur: Prof. Dr. Peyer, Breslau: Apotheker-Zeitung 1928/41;
Pharmazierat Dr. Rapp, München: Pharmazeutische Ztg. 1929/56;
W. Brandrup, Cottbus: Pharmazeutische Zentralhalle 1934/27.

Muster und Literatur kostenfrei

Chemisches Werk Dr. Klopfer, Dresden A 20

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für

Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Kinetik der Phasenbildung

Von Prof. Dr. **M. Volmer**

Vorsteher des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Berlin

(Die chemische Reaktion Band 4)

XII, 220 Seiten, mit 61 Abbildungen. (1939) RM 19.—, geb. RM 20.—

Es ist besonders zu begrüßen, daß M. Volmer in dem vorliegenden Buch die Gesetze der Kinetik der Phasenbildung einheitlich ableitet und die Folgerungen für das Experiment entwickelt. ... M. Volmer beschränkt sich keineswegs auf ein Referat der bisherigen Arbeiten, sondern vielfach sind gerade eigene Überlegungen und Ableitungen erstmalig mitgeteilt worden. Die Fruchtbarkeit der theoretischen Überlegung wird durch Anführung experimenteller Ergebnisse nach Möglichkeit belegt. ... Das vorliegende Buch ist zugleich eine Fundgrube von wertvollen Anregungen zur Ausführung neuer Versuche unter wirklich einfachen Bedingungen. *Angewandte Chemie*

Der disperse Bau der festen Systeme

Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme

Von Prof. Dr. **D. Balarew**

Direktor des Instituts für anorganische Chemie der Universität Sofia, Bulgarien

Mit einer Einführung von Prof. Dr. **Wo. Ostwald**, Leipzig

(Sonderausgabe aus „Kolloid-Beihefte" Band 50)

VI, 240 Seiten, mit 45 Abbildungen. (1939) RM 10.—, geb. RM 11.50

Die Theorie des Verwachsungskonglomeratbaues der Realkristallsysteme ist erst in den letzten 15 Jahren und ausschließlich durch die Arbeiten des Verfassers aufgebaut worden und noch keineswegs abgeschlossen. Die Veröffentlichung soll in erster Linie eine ausreichende Grundlage für die Durchführung bzw. Fortführung solcher Arbeiten abgeben. *Chemiker-Zeitung*

Chemische Gasreaktionen

Von Prof. Dr. **H. J. Schumacher**

Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Die chemische Reaktion Band 3)

XVIII, 487 Seiten, mit 53 Abbildungen. (1938) RM 45.—, geb. RM 47.—

Das Erscheinen dieses Werkes wird von allen an diesem Gebiet Interessierten sehr begrüßt werden. Es ist das erste, das dieses Gebiet in deutscher Sprache behandelt und geht in Inhalt und Umfang über die bereits vorhandenen, einige Jahre früher erschienenen ausländischen Darstellungen von Hinshelwood und Kassel, die namentlich hinsichtlich zahlreicher heute bekannter Versuchsergebnisse als überholt oder unvollständig bezeichnet werden müssen, beträchtlich hinaus. *Zeitschrift für physikalische Chemie*

Molekülspektren und Molekülstruktur

I. Zweiatomige Moleküle

Von Dr. **G. Herzberg**

Professor für Physik an der Universität von Saskatchewan, Kanada

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 50)

XVI, 404 Seiten, mit 169 Abbildungen. (1939) RM 28.—, geb. RM 30.—

Die Darstellung dieser für den Chemiker so wichtig gewordenen Disziplin ist musterhaft klar und gibt nicht nur in das empirische Material einen guten Einblick — der durch eine große Zahl von Spektrogrammen erleichtert wird — sondern vermittelt auch — an Hand zahlreicher graphischer Darstellungen — eine Übersicht über die Theorie, die in einer ausführlichen Darstellung der Molekülspektren nicht fehlen darf. ... Der Fachmann wird das Buch als Nachschlagebuch und als Hilfe bei eigener wissenschaftlicher Arbeit mit Vorteil benutzen. *Kolloid-Zeitschrift*

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie

Von Dr. **H. Ulich**

o. Prof. für physik. Chemie u. Leiter d. Instituts f. theoret. Hüttenkunde u. physik. Chemie d. Techn. Hochschule Aachen

Unter Mitarbeit von Dr. **K. Cruse**

Assistent am Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

XVI, 315 Seiten, mit 79 Abbildungen. (1938) Geb. RM 12.—

Der Verf. ... ist nicht in den Fehler verfallen, nur Stückwerk zu bringen oder vor den eigentlich schwierigen Problemen haltzumachen, sondern er gibt tatsächlich einen Überblick über unser gesamtes heutiges physikalisch-chemisches Wissen. ... Das Buch kann allen Naturwissenschaftlern und wissenschaftlich geschulten Technikern, die sich ein anwendbares und modernes Wissen der physikalischen Chemie verschaffen wollen, empfohlen werden. *Die Chemische Industrie*

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Emil Passburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

Peter Lennéstraße 36

Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

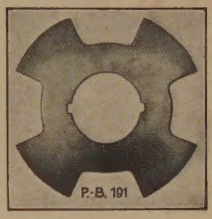
Emulgatoren

Verdampfer

Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro

Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Autenrieth-Rojahn

Quantitative Chemische Analyse

Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie und Untersuchungen aus dem Gebiet der angewandt. Chemie, einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches

z. Gebrauch in chem. u. pharmaz. Laboratorien

6., verbesserte Auflage

Von Dr. **C. A. Rojahn** †

weiland o. Prof. der Pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie in Halle a. S.

Durchgesehen von o. Prof. Dr. **O. Keller**

Direktor der Anstalt für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena

XV, 256 Seiten, mit 14 Abbildungen. (1939)

In Leinen geb. RM 11.—

Lehrbuch der organischen Chemie

Von Dr. **Wolfgang Langenbeck**

o. Prof. a. D. Universität Greifswald

XIV, 537 Seiten, mit 5 Abbildungen (1938)

In Leinen geb. RM 15.—

Das Buch wird dem Studenten von großem Nutzen sein, aber auch der fertige Chemiker, der sich einen Überblick über Spezialgebiete verschaffen will, wird hier in prägnanter Form finden, was er sucht.

Oesterreichische Chemiker-Zeitung

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

Einbanddecken

für den **Band 88/89** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.— durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

Ultra-Zentrifugen

für präparative und analytische Aufgaben in Laboratorien der Zellulose-, Kunstseide-, Kautschuk-, Kunstharz- und Farbstoffindustrie sowie der Virusforschung stellt unter Verwendung der Konstruktionsprinzipien von

Prof. Svedberg

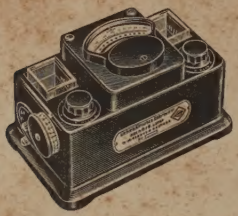
und amerikanischer Vorbilder als Spezialität her:

Physikalische Werkstätten A.-G.

Göttingen K. Z.

Gebrüder Haake, Medingen bei Dresden

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

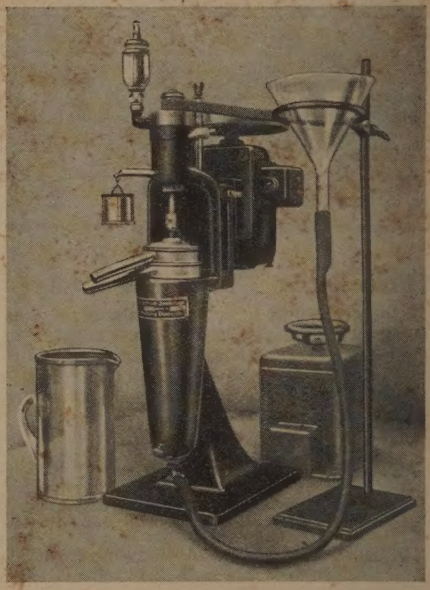
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18

Fernruf: 85 08 88

Bis **45 000** U. p. M.

CEPA

SCHNELL-ZENTRIFUGE



für Laboratoriumszwecke

trennen — klären — emulgieren
analysieren alle Flüssigkeiten

CEPA-

INDUSTRIE-SEPARATOREN

gleicher Bauart

CARL PADBERG

DÜSSELDORF / Gleimstraße 11

Diesem Heft liegen 2 Prospekte der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei: 1. The Svedberg und Pedersen, Die Ultrazentrifuge. — 2. „Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme".